

L/TU  
23  
(2º Sotana)



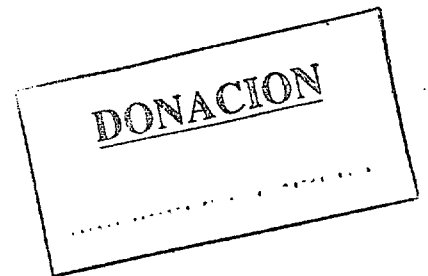
Universidad Carlos III de Madrid  
Departamento de Matemáticas

Tesis doctoral

# Transiciones de Fase en Fluidos Complejos

Yuri Martínez Ratón

Dirigida por:  
José Antonio Cuesta Ruiz  
y codirigida por:  
Luis Mederos Martín



Diciembre de 1998







Universidad Carlos III de Madrid  
Departamento de Matemáticas

Tesis doctoral

# **Transiciones de Fase en Fluidos Complejos**

Memoria presentada por D. Yuri Martínez Ratón para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por la Universidad Carlos III de Madrid en el programa de tercer ciclo "Ingeniería Matemática".

Realizada bajo la dirección del Dr. D. José Antonio Cuesta Ruiz, profesor titular del departamento de Matemáticas de la Universidad Carlos III de Madrid, y la codirección del Dr. D. Luis Mederos Martín, colaborador científico del Instituto de Ciencia de Materiales del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Leganés, diciembre de 1998.





a la memoria de mi abuelo Ibrahym Ratón



# Agradecimientos

Esta tesis no pudo haber sido llevada a cabo sin la financiación de las organizaciones ICI (Instituto de Cooperación con Iberoamérica) y la Fundación Universidad Carlos III. Deseo expresar mi agradecimiento por la ayuda económica prestada a través de becas predoctorales.

Deseo agradecer las inestimables ayudas de mi director de tesis José Antonio Cuesta y de mi codirector Luis Mederos por las consecutivas lecturas y correcciones a esta tesis, y también por guiarme en el camino de la investigación científica. No sólo una relación profesional nos ha vinculado, más que eso ha sido una relación de amistad. Agradezco a Andrés Somoza por las valiosas y útiles charlas sobre física que he tenido con él durante mi periodo de estancia en la Universidad Autónoma.

Agradezco a todos los integrantes del Grupo Interdisciplinar de Sistemas Complicados (GISC) cuyas charlas han sido siempre muy estimulantes.

Agradezco la colaboración de muchos amigos que me han brindado su apoyo en todo momento. Ellos son Gerardo Oleaga, Silvia Quintas, Ramón Escobedo, Cristina Muro, Jorge Arversú, Alicia Chocarro y Álvaro Perales. Todos ellos vinculados también a la Universidad Carlos III de Madrid. Junto a ellos ha sido muy grato el periodo durante el cual se ha realizado esta tesis. Debo agradecer también a mis amigos de la Universidad Autónoma de Madrid cuya inestimable ayuda me ha permitido salir adelante en momentos difíciles. Ellos son, Juan Carlos Cuevas, Antonio Turiel, Angel Uranga, Angel Valor, Jesús M. Esteban y Luis Álvarez.

Agradezco a mis padres que a pesar de estar muy lejos me han brindado mucho calor humano y a Nuria Navarro por su ayuda desinteresada como un miembro más de mi familia.

Finalmente, agradezco a Elma por el ánimo que me ha infundido, su apoyo constante y la tolerancia mostrada en un periodo de dedicación casi completa a la escritura de esta tesis.





# Prefacio

Cuando se piensa en fluidos simples, lo primero que uno se imagina es un sistema que exhibe las tres conocidas fases: vapor, líquido y sólido. Las transiciones entre éstas se regulan a través del cambio de presión o de temperatura, y son transiciones de primer orden que se manifiestan en una discontinuidad en la densidad. La diferencia entre las fases vapor y líquida es sólo en la densidad, siendo sus estructuras semejantes, sin orden posicional alguno; sin embargo en la fase sólida se rompe la simetría traslacional y las moléculas se disponen en los sitios de una red cristalina determinada. El modelo teórico más sencillo capaz de describir el diagrama de fases característico de los fluidos simples parte de la suposición de que las moléculas constituyentes son monoatómicas, es decir, poseen sólo el grado de libertad traslacional de su centro de masas. La interacción molecular se modela a través de un potencial de esfera dura, que consiste en que la interacción es nula cuando los centros de masas de dos esferas se encuentran separados una distancia mayor que el diámetro de éstas e infinita en caso de que éstas solapen. Este modelo tan simple exhibe una transición entre una fase fluida y un sólido. Si se quiere generar el diagrama de fases de los fluidos simples incluyendo, además de la transición líquido-sólido, una transición de fase vapor-líquido, basta con introducir un potencial atractivo isótropo.

Al ser las transiciones entre las diferentes fases de primer orden, bajo las condiciones termodinámicas de coexistencia es posible estabilizar una interfase libre entre dos de las fases de volumen. Estas interfases encierran toda una variedad de fenómenos. Puede ocurrir que cerca del punto de coexistencia trifásica la simple presencia de una interfase induzca un orden; en el caso de fluidos simples esto corresponde al fenómeno consistente en que, a temperatura ligeramente por encima del punto triple, la película adyacente a la interfase entre las fases vapor y líquido posea una estructura más bien ordenada propia del sólido, a pesar de que éste no esté estrictamente en coexistencia con las fases de densidad uniforme. Otra interfase puede generarse de la interacción del fluido con un potencial externo. El ejemplo típico es la interacción pared-fluido. Debido a la naturaleza del potencial puede ocurrir que una de las fases “prefiera” estar en contacto con la pared, generándose así una película de ésta de longitud macroscópica. Este fenómeno es conocido como mojado (en inglés “wetting”). Esta fase puede ser estratificada (como el sólido) o no, pudiendo darse consecutivas transiciones entre estructuras con un número diferente de capas. Este fenómeno es conocido como estratificación (en inglés “layering”).

Si las moléculas constituyentes tienen una simetría muy diferente de la esférica (ejemplo: geometría prolata u oblata de simetría axial), el sistema puede exhibir toda una

cascada de transiciones entre diferentes mesofases. Esto es debido a que entra en juego el grado de libertad orientacional de las moléculas. Uno puede imaginarse entonces la posible secuencia de transiciones en que se van rompiendo las diferentes simetrías del sistema a medida que aumenta la presión o disminuye la temperatura. Inicialmente tenemos la fase más desordenada posible, un fluido en el que los centros de masas se distribuyen aleatoriamente y los ejes uniaxiales apuntan a cualquier dirección. Luego se rompe la simetría orientacional creándose una dirección preferente de alineamiento de estos ejes uniaxiales. La simetría traslacional, al estar acoplada con la orientacional, puede romperse inicialmente en sólo una o dos de las direcciones espaciales. Por último se rompe la simetría en las restantes direcciones formándose un sólido. Todas estas mesofases han sido encontradas en la naturaleza y se les ha dado el nombre común de cristales líquidos. Como su propio nombre indica, los cristales líquidos poseen propiedades tanto de la fase líquida como de la cristalina. El diagrama de fases de estos sistemas difiere bastante del correspondiente a los fluidos simples, siendo mucho más complejo. Además, el número de transiciones en las posibles interfases líquido-cristalinas aumenta considerablemente, debido a que se puede generar orden orientacional en éstas.

Otro sistema que en principio puede generar un diagrama de fases típico de fluidos monoatómicos son los sistemas coloidales. Éstos están constituidos por una mezcla de dos o más especies, una de las cuales (las denominadas partículas de soluto) tiene un tamaño del orden de la micra. En los sistemas más simples, constituidos por dos componentes (soluto y disolvente), las moléculas de soluto de tamaño mayor interactúan no sólo de forma directa entre ellas sino también a través de una interacción indirecta mediada por las partículas del disolvente, de tamaño menor. La relación de tamaños entre las moléculas de soluto y disolvente es otro parámetro que regula el comportamiento del sistema. En función de esta relación el diagrama de fases puede cambiar drásticamente. Para relaciones de tamaños semejantes el fluido se comporta como un fluido simple unicomponente, con transiciones entre dos fases fluidas (vapor y líquido) y un sólido. A medida que la mezcla se va haciendo más asimétrica lo primero que ocurre es que la zona de coexistencia entre los dos fluidos se reduce cada vez más hasta llegar a desaparecer del todo. Para estas relaciones de tamaño el diagrama de fases exhibe sólo una transición fluido-sólido. Cuando la mezcla es muy asimétrica aparece una nueva transición entre dos sólidos de la misma estructura pero de diferentes densidades.

Los tipos de fluidos descritos hasta el momento, con diagramas de fases de volumen e interfases muy diferentes a los esperados para los fluidos monoatómicos simples, se engloban en esta tesis bajo el nombre de fluidos complejos. Todos se describirán mediante modelos basados en un método teórico común: la teoría del funcional de la densidad.

En el capítulo 1 se dará una introducción a estos dos sistemas: los cristales líquidos y los fluidos coloidales. Se hará hincapié en la fenomenología que encierran y los modelos más sencillos que han sido capaces de explicarla. Se hará también un resumen de la teoría del funcional de la densidad.

En el capítulo 2 se describirá el formalismo utilizado en la construcción de dos tipos de funcionales que se utilizarán posteriormente como modelos de cristales líquidos o de sistemas coloidales. El primero de ellos es el formalismo clásico aplicado a sistemas de esferas duras, que parte de la información termodinámica y estructural del fluido para

extender el funcional al estudio de fases inhomogéneas. Aunque se dan varios ejemplos se hace mayor énfasis en uno de ellos, ya que se utilizará posteriormente, en el capítulo 3, como modelo de un cristal líquido. Empleando este funcional se puede ver cómo las diferentes fases se estabilizan por efecto de las interacciones, tanto repulsivas (provenientes de la naturaleza “dura” de las moléculas constituyentes) como atractivas. El segundo tipo de funcional también descrito en el capítulo 2, conocido como funcional de medidas fundamentales, se intenta construir a partir de primeros principios, como son la geometría de las partículas que describe y el requerimiento fundamental de proporcionar una buena descripción de perfiles de densidad altamente inhomogéneos. Se particulariza para un sistema de esferas duras y cubos duros paralelos, este último tratado con más extensión ya que es una de las aportaciones originales de esta tesis. El funcional para cubos duros paralelos se generaliza a un sistema de paralelepípedos duros paralelos que se utiliza como modelo de cristal líquido en el capítulo 3. En este modelo las interacciones son sólo repulsivas. Finalmente, en este mismo capítulo se describe el diagrama de fases que se puede obtener del funcional clásico, así como la estabilidad relativa de las diferentes fases que predice el funcional de medidas fundamentales para el sistema de paralelepípedos. Mediante este último se hace un análisis detallado del orden de la transición nemático-esméctico A (dos de las fases líquido-cristalinas).

En el capítulo 4 se estudian los fenómenos de la interfase de un cristal líquido con fase esméctica A, utilizando para ello el funcional clásico extendido para el estudio de las fases líquido-cristalinas. En particular se estudian los fenómenos de mojado y de estratificación en las interfases libres de cristales líquidos, así como las transiciones de adelgazamiento de las películas delgadas de esméctico (en inglés “thinning transitions”).

En el capítulo 5 se estudia la fenomenología de los sistemas coloidales (diagrama de fases) mediante el uso del funcional de medidas fundamentales construido en el capítulo 3 para una mezcla binaria de cubos duros paralelos. Primero se da una descripción del sistema unicomponente; luego se extiende el estudio a una mezcla binaria con relaciones de tamaños finitas, y, por último, se toma el límite de asimetría infinita para describir un sistema de cubos duros adhesivos, que permitirá, exceptuando las peculiaridades intrínsecas de utilizar como modelo de un fluido coloidal un sistema de cubos duros, entender el diagrama de fases típico de estos sistemas.

Terminaremos en el capítulo 6 resumiendo las conclusiones principales de este trabajo así como describiendo algunos de los problemas que aún quedan abiertos.

Y.M.R.

Leganés, diciembre de 1998





# Índice General

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>3</b>
1.1	Cristales líquidos . . . . .	3
1.2	Teoría del funcional de la densidad . . . . .	8
1.2.1	Fenomenología y modelos simples de cristales líquidos . . . . .	13
1.2.2	Modelo de Onsager . . . . .	18
1.2.3	Modelo de Zwanzig . . . . .	22
1.3	Sistemas coloidales . . . . .	25
1.3.1	Interacción entre partículas coloidales . . . . .	26
1.3.2	Diagrama de fases de esferas duras . . . . .	28
1.3.3	Mezclas . . . . .	29
1.3.4	Modelo simple de un sistema coloidal . . . . .	30
1.4	Termodinámica de interfases . . . . .	32
1.4.1	Fenómenos interfaciales . . . . .	34
1.4.2	Equilibrio entre tres fases . . . . .	37
1.4.3	Modelo de van der Waals para el equilibrio entre tres fases . . . . .	40
1.4.4	Transiciones de fase en interfases . . . . .	41
<b>2</b>	<b>Funcionales de la densidad para fluidos complejos</b>	<b>45</b>
2.1	Introducción . . . . .	45
2.2	Un ejemplo de funcionales clásicos: la aproximación WDA . . . . .	46
2.3	Otros funcionales clásicos . . . . .	49
2.4	Teoría de Medidas Fundamentales (TMF) . . . . .	55
2.4.1	Formalismo general . . . . .	55
2.4.2	TMF para esferas duras . . . . .	58
2.4.3	TMF para cubos duros paralelos . . . . .	60
2.4.4	Reducción dimensional . . . . .	66
<b>3</b>	<b>Funcionales de la densidad para cristales líquidos</b>	<b>75</b>
3.1	Introducción . . . . .	75
3.2	Funcional WDA . . . . .	75
3.2.1	Extensión del modelo para el estudio de perfiles en una interfase . . . . .	80
3.2.2	Minimización del funcional . . . . .	82
3.2.3	Diagrama de fases de un cristal líquido con fase esméctica A . . . . .	85
3.3	Funcional de la densidad para el modelo de orientaciones restringidas . . . . .	87

3.3.1	Modelo de orientaciones restringidas según la TMF . . . . .	87
3.3.2	Transición isotropo-nemático . . . . .	88
3.3.3	Fases inhomogéneas . . . . .	92
3.3.4	Transición nemático-esméctico A . . . . .	95
<b>4</b>	<b>Interfases en cristales líquidos</b>	<b>105</b>
4.1	Introducción . . . . .	105
4.2	Metastabilidad de las películas delgadas de esméctico . . . . .	106
4.3	Conexión con el fenómeno de "wetting" . . . . .	110
4.4	Transiciones del tipo "thinning" . . . . .	113
4.5	Nuevo modelo para el orden inducido por la interfase . . . . .	115
4.6	Comportamiento de "wetting" . . . . .	117
4.6.1	"Wetting" y "layering" en la interfase vapor-líquido . . . . .	117
4.7	Comportamiento del tipo I en películas de esméctico . . . . .	121
4.8	Comportamiento del tipo II de las películas de esméctico . . . . .	126
4.9	Propiedades anómalas de la tensión superficial en nemáticos . . . . .	130
4.9.1	Teoría fenomenológica del mínimo de la tensión superficial . . . . .	134
4.9.2	Modelo molecular del comportamiento anómalo de la tensión superficial . . . . .	136
<b>5</b>	<b>Sistemas coloidales</b>	<b>141</b>
5.1	Introducción . . . . .	141
5.2	Teorías de perturbaciones como modelo de un sistema coloidal . . . . .	143
5.2.1	Diagramas de fases según un modelo sencillo . . . . .	143
5.2.2	Una teoría de perturbaciones para el sólido clásico . . . . .	146
5.3	Modelo de segregación puramente entrópica . . . . .	148
5.3.1	El fluido unicomponente de cubos duros paralelos . . . . .	148
5.3.2	Estabilidad de la mezcla binaria . . . . .	153
5.3.3	Solidificación de una mezcla binaria . . . . .	156
5.3.4	Mezcla binaria infinitamente asimétrica: cubos duros adhesivos . . . . .	158
5.3.5	Depleción en una mezcla binaria de cubos duros paralelos . . . . .	160
5.3.6	Funcional de la densidad de energía libre para un fluido de cubos duros adhesivos . . . . .	161
5.3.7	Cuadrados (2D) y segmentos (1D) adhesivos . . . . .	164
5.3.8	Diagrama de fases de una mezcla binaria infinitamente asimétrica . . . . .	165
5.3.9	Polidispersidad en los cubos grandes . . . . .	169
<b>6</b>	<b>Problemas abiertos y conclusiones</b>	<b>173</b>
6.1	Problemas abiertos . . . . .	173
6.1.1	Esferocilindros duros como sistema de referencia para un modelo de interfase de cristales líquidos . . . . .	173
6.1.2	Límite de asimetría infinita en una mezcla binaria de cuadrados duros paralelos . . . . .	176
6.1.3	Mezcla binaria de esferas duras . . . . .	178

---

6.1.4	Posibles extensiones del modelo de orientaciones restringidas . . .	179
6.2	Conclusiones . . . . .	179
<b>A</b>	<b>Método del gradiente conjugado</b>	<b>181</b>
<b>B</b>	<b>Funciones de correlación del modelo de orientaciones restringidas</b>	<b>183</b>







# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Cristales líquidos

Normalmente se entiende por cristal líquido el estado de agregación intermedio entre un sólido cristalino y un líquido amorfo. Por regla general, la sustancia en este estado es fuertemente anisótropa en algunas de sus propiedades, sin embargo, todavía conserva cierto grado de fluidez, que en algunos casos puede ser comparable a la de un líquido ordinario.

Las primeras observaciones de comportamiento líquido-cristalino fueron hechas a finales del siglo XIX [124, 76]. Un requerimiento esencial para que exista este estado de agregación es que la molécula sea altamente anisótropa en su forma, como una varilla o un disco. Dependiendo de la forma particular de la molécula, el sistema puede pasar a través de una o más mesofases antes de transformarse en un líquido isótropo. Estas transiciones entre estados intermedios pueden ser llevadas a cabo mediante procesos puramente térmicos (mesomorfismo termotrópico) o por la influencia de disolventes (mesomorfismo liotrópico).

Los cristales líquidos con moléculas tipo varilla, según la nomenclatura propuesta por Friedel [37], se clasifican en tres tipos: nemático, colestérico y esméctico.

Todos los cristales líquidos a altas temperaturas exhiben la fase más desordenada posible (líquido isótropo), en la que los centros de masas están distribuidos aleatoriamente en el espacio y los ejes principales tienen direcciones también aleatorias. En el nemático las moléculas están orientadas espontáneamente con sus ejes mayores aproximadamente paralelos. La dirección preferente usualmente varía de punto a punto, pero en el caso de ser uniforme, el sistema es ópticamente uniaxial y fuertemente “birrefringente”. Esta fase fluye con facilidad, sobre todo en la dirección paralela a su eje principal (usualmente se le llama director). Puede haber modificaciones biaxiales del nemático, cuando las moléculas poseen dos ejes principales (moléculas biaxiales).

El colestérico es un cristal líquido también de tipo nemático, excepto que está compuesto de moléculas quirales. Como consecuencia de esto, su estructura adquiere espontáneamente una simetría de tipo helicoidal alrededor de un eje perpendicular a la dirección molecular preferente, lo cual hace que la sustancia sea ópticamente activa. Los colestéricos de paso corto (el paso de la hélice es menor que 5000 Å) exhiben las

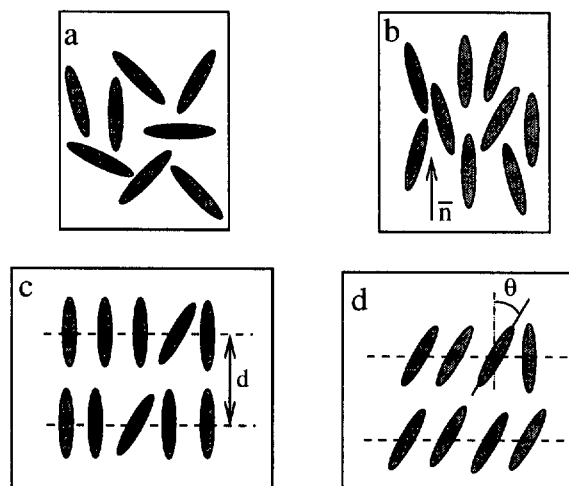


Figura 1.1: Diferentes fases de cristales líquidos: a: líquido isotrópico; b: nemático; c: esméctico A; d: esméctico C.

llamadas fases azules en un intervalo de temperatura del orden de  $1^{\circ}\text{C}$  entre las fases líquido-cristalinas y el líquido isotrópico.

El esméctico tiene una estructura estratificada, pero una variedad de alineamientos de las moléculas son posibles para cada estratificación.

En el esméctico A las moléculas están orientadas perpendicularmente a cada capa con sus centros irregularmente espaciados, como si fuera una capa de líquido. Las atracciones intercapa son débiles comparadas con las fuerzas laterales entre las moléculas y, como consecuencia, las capas son capaces de deslizarse una sobre otra con relativa facilidad (por lo que tiene cierto grado de fluidez en estas direcciones), siendo, por tanto, mucho más viscoso que un nemático.

El esméctico C es la forma inclinada del esméctico A, o sea, las moléculas están inclinadas respecto a la normal a cada capa. Existen muchas formas polimórficas del esméctico A y C (alrededor de una docena han sido identificadas); por ejemplo, los esmécticos hexáticos, donde en cada capa líquida las moléculas están localmente distribuidas en una red triangular, pero el número de defectos es tal que el orden posicional no se propaga a distancias mayores que algunas centenas de  $\text{\AA}$ . El orden de orientación de enlaces, sin embargo, se extiende a distancias macroscópicas.

En la figura 1.1 se dibujan posibles configuraciones para un sistema de partículas anisótropas que definen las diferentes fases líquido-cristalinas.

La energía requerida para deformar un cristal líquido es tan pequeña que una ligera perturbación causada por una partícula de polvo (impureza) o una inhomogeneidad superficial, pueden distorsionar la estructura profundamente. Por tanto, cuando un cristal líquido es observado a través de un microscopio de polarización es raro observar las figuras de interferencia deducidas de su estructura de equilibrio; al contrario, uno observa un complicado patrón óptico. Por ejemplo, una película de nemático exhibe una textura en forma de hilos entrecruzados, de la cual deriva su nombre (nemático deriva



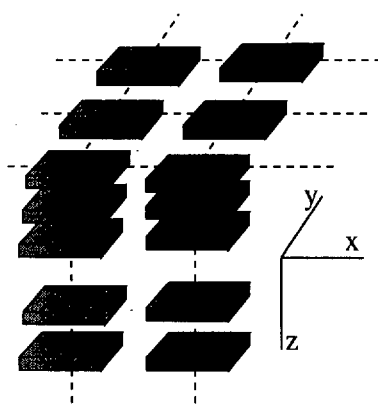


Figura 1.2: Fase columnar generada por un sistema de paralelepípedos.

del griego  $\nu\eta\mu\alpha$  que significa hilo) y el esméctico A exhibe una estructura focal cónica.

Las primeras muestras de cristales líquidos con moléculas tipo disco fueron preparadas e identificadas en 1977 [21]. Estructuralmente, la mayoría de ellas entra en dos categorías: las fases nemáticas y las fases columnares. En la primera existe orden orientacional a largo alcance mientras que no hay orden traslacional. La segunda consiste, en su forma más simple, en un alineamiento de los discos uno sobre otro aperiódicamente para formar columnas de tipo líquido. Diferentes columnas constituyen una red bidimensional. En la figura 1.2 se dibuja una configuración típica de paralelepípedos en la fase columnar. En las direcciones  $x$  e  $y$  los centros de masas de las partículas se distribuyen en una red cuadrada, mientras que en la dirección  $z$  se distribuyen aleatoriamente.

En los cristales líquidos poliméricos las unidades básicas (monómeros) son de tipo varilla o disco, y están imbricadas en el polímero en serie o en paralelo. Con monómeros tipo varilla se han encontrado mesofases similares al nemático, colestérico y esméctico, mientras que con monómeros tipo disco han sido encontradas sustancias, como el poliéster, que forman una estructura columnar hexagonal.

Los cristales líquidos liotrópicos están constituidos por dos o más componentes, uno de los cuales generalmente es un anfifílico (molécula que contiene una cabeza polar y una larga cadena hidrocarbonada) y el otro es agua. Un ejemplo familiar lo encontramos en la disolución de jabón y agua. Cuando el contenido de agua aumenta se pasa a través de varias mesofases. En la fase "lamelar" las moléculas de agua se encuentran confinadas entre las cabezas polares de las capas anfifílicas adyacentes, mientras que las colas (las cuales tienen una configuración desordenada, tipo líquido) se encuentran en un medio no polar. En la fase isotrópica viscosa las capas se han doblado sobre sí mismas para formar unidades esféricas. Las unidades esféricas forman una red cúbica tipo bcc y el agua ocupa el espacio entre dichas unidades. En la fase hexagonal las capas están enrolladas en forma de cilindros. Los cilindros, de longitud variable, están alineados paralelamente en una estructura hexagonal parecida a la de la fase columnar.

Las formas generales de las moléculas nematogénicas o esmectogénicas están representadas en la figura 1.3. Éstas constituidas por dos anillos aromáticos parasustituidos

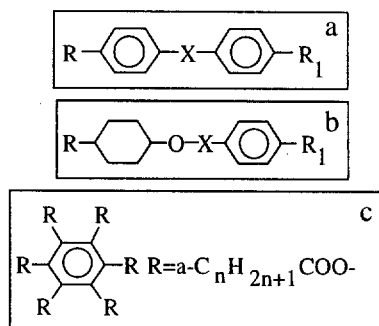


Figura 1.3: Bloques constituyentes de cristales líquidos. a y b: moléculas nematogénicas y esmectogénicas; c: moléculas discoidales que generan fases columnares.

y unidos por una gran variedad de radicales que preservan el eje principal alargado de la molécula, o un anillo aromático parasustituido y un ciclohexano parasustituido unidos por el mismo tipo de radical.  $R$  y  $R_1$  pueden ser radicales polares o no polares. Un ejemplo de molécula con simetría discoidal, bloque constituyente de la fase columnar, está representado en 1.3c.

Para poder discernir mediante medidas experimentales si una sustancia determinada posee una fase de cristal líquido se utiliza la función de correlación densidad-densidad  $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r})\hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle$ , siendo  $\hat{\rho}$  la densidad microscópica. El símbolo  $\langle \cdots \rangle$  significa el promedio estadístico sobre la colectividad apropiada. En el caso de un sólido esta función nos da información sobre la estructura de la red cristalina. Si un patrón está localizado en el punto  $\mathbf{r}$ , la probabilidad de encontrar otro patrón equivalente en el punto  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i$  ( $n_i$  son números enteros y  $\{\mathbf{a}_i\}$  son los vectores base que definen la red cristalina) es finita cuando  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ . Como resultado la difracción de rayos X muestra unos picos en las reflexiones características de la red cristalina, o sea, la correlación a grandes distancias es una función periódica de los vectores  $\{\mathbf{a}_i\}$ . En el caso de los líquidos esta función es igual a  $\rho^2$ , siendo  $\rho = N/V$  ( $N$  es el número de partículas en el sistema y  $V$  su volumen) la densidad media del fluido. Una propiedad fundamental de los fluidos es la existencia de una longitud característica isotropa (no dependiente de la dirección)  $\xi$  por encima de la cual las correlaciones se pierden. La difracción de rayos X exhibe picos difusos de una anchura típica  $\xi^{-1}$ . Como hemos visto, los cristales líquidos se comportan como líquidos en, al menos, una dirección espacial, siendo, pues, anisótropos. Por tanto  $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r})\hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle$  no sólo depende del módulo  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  sino también de la orientación del vector  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  con respecto a un sistema de referencia macroscópico. En el caso del nemático existen dos longitudes,  $\xi_{\parallel}$  y  $\xi_{\perp}$ , características del decaimiento de las correlaciones en las direcciones paralela y perpendicular al director, respectivamente. En los esmécticos la función de correlación es periódica en la dirección paralela, mientras que en la fase columnar lo es en las dos perpendiculares.

Las transiciones entre diferentes fases de un cristal líquido vienen determinadas no sólo por la geometría intrínseca de la molécula (lo que se denomina en la literatura el “núcleo duro”), sino por la interacción entre los átomos que la forman. Esta interacción

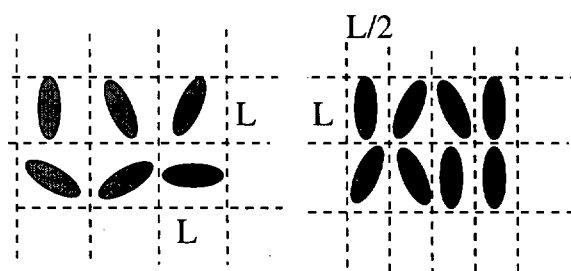


Figura 1.4: Transición isotropo-nemático generada por un sistema de partículas duras asimétricas.

puede ser de tipo electrostático, dipolar, cuadrupolar, etc. Si tenemos en cuenta sólo la interacción generada por los núcleos duros de las partículas, la transición isotropo-nemático puede explicarse de la siguiente forma. Cuando la densidad del sistema es baja, las moléculas pueden girar libremente sin que solapen y el sistema tiene la configuración que maximiza su entropía, o sea, no posee orden orientacional. Al aumentar la densidad el volumen que le corresponde a cada partícula llega a ser del orden de  $L^3$  ( $L$  es la longitud de la molécula); cuando esto ocurre la forma de ganar volumen por partícula (es decir entropía) es alinearse. En la figura 1.4 se esquematiza la transición isotropo-nemático para un sistemas de partículas elipsoidales en dos dimensiones. Si tenemos en cuenta que la naturaleza de la interacción puede ser tanto repulsiva como atractiva en un sistema de discos (suponiendo que en la superficie de cada disco existen puntos de atracción y repulsión), la disposición que maximiza la atracción y minimiza la repulsión es la que caracteriza precisamente a la fase columnar (véase la figura 1.2).

Los cristales líquidos tienen innumerables aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, en las sustancias nematogénicas el eje óptico (a diferencia de un sólido corriente) se puede manejar con relativa facilidad utilizando diversos métodos; el más común es la aplicación a la muestra de un campo electromagnético. Este fenómeno es conocido como efecto Frederiks [35], y es la base de la tecnología de las pantallas digitales. Los cristales líquidos son ampliamente utilizados en holografía. Mediante ellos pueden formarse imágenes bastante complicadas y luego leerse con la ayuda de un láser, a la vez que se graban en la memoria holográfica. O sea, juegan el papel de un convertidor de señales eléctricas de un ordenador a una imagen óptica. Con una mezcla de ciertos cristales líquidos se logra conservar la memoria óptica durante un considerable intervalo de tiempo, lo cual reduce el gasto de energía de las pantallas cuando la información es fija. Los nemáticos dispersan fuertemente la luz como consecuencia de la gran cantidad de defectos de una muestra corriente. El efecto de dispersión dinámica de la luz es útil en la fabricación de indicadores y de instrumentos que posibilitan la observación de imágenes bajo ángulos grandes. La dependencia térmica del paso de la hélice de los colestéricos se aprovecha para la reflexión selectiva de la luz en el diapason de longitudes de onda observables al ojo humano (termovisión). Con esta propiedad se puede estudiar el cuadro de distribución de temperaturas en la superficie de un cuerpo calentado. En la fabricación del coque, cuando se lleva a cabo el proceso a temperaturas en las que la fase más estable

es la columnar el coque sólido obtenido tiene mayor calidad. Los esmécticos se caracterizan por ser materiales prácticamente transparentes que se convierten en opacos (al calentarse pasan a un nemático o a un líquido isotrópico) en las zonas de aumento de temperatura (mediante la aplicación de un rayo láser o de ondas ultrasonoras), la huella así dejada mantiene una memoria que sólo puede ser borrada con la ayuda de una señal eléctrica. De esta forma se puede dibujar y borrar una imagen de forma relativamente rápida, propiedad que se utiliza en la fabricación del lápiz láser. Las ecografías utilizadas para el diagnóstico médico se basan en la memoria grabada en los defectos del esméctico producto de la diferencia en la intensidad de las ondas sonoras amortiguadas por el paciente. Si se aprovecha la propiedad de los esmécticos de ser incompresibles en una dirección y fluidos en las otras, se pueden utilizar en la fabricación de lubricantes que impiden el contacto entre dos superficies sólidas (por ejemplo en la fabricación de cojinetes). Las películas de esméctico tienen la propiedad de disminuir su grosor de forma discreta (capa a capa) al aumentar la temperatura. Mediante este mecanismo se pueden regular las propiedades ópticas en función de la temperatura (materiales termoópticos). Por último, las membranas celulares pueden ser definidas como fases líquido-cristalinas de sus moléculas constituyentes (fosfolípidos) en un disolvente. Mediante el conocimiento de las interacciones intermoleculares se pueden hacer modelos de membranas que ahonden en la explicación de fenómenos biológicos como la fagocitosis, la difusión activa de reactivos, los cambios de conformación de la membrana en respuesta de estímulos externos, etc.

## 1.2 Teoría del funcional de la densidad

La herramienta más potente en el estudio teórico de fluidos inhomogéneos e interfases es la teoría del funcional de la densidad (TFD). Aunque esta teoría fue ya implícitamente utilizada por van der Waals, en 1893, en sus investigaciones sobre la interfase gas-líquido y por Onsager, en 1949 [104], en sus estudios de la transición isotrópico-nemático, en su versión moderna fue formulada por Percus en 1962 [107], mientras que su extensión a temperatura finita fue hecha por Mermin en 1965 [96]. Es esta versión la que vamos a resumir aquí.

Consideremos un sistema de  $N$  partículas idénticas en un volumen  $V$  sujetas a un potencial externo. El hamiltoniano del sistema es la suma del término cinético y el potencial:

$$H_N = K_N(\{\mathbf{p}_i\}) + V_N(\{\mathbf{r}_i\}) + \Phi_N(\{\mathbf{r}_i\}), \quad (1.1)$$

$$\Phi_N(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i) = \int_V \hat{\rho}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.2)$$

donde  $\mathbf{p}_i$  y  $\mathbf{r}_i$  son los momentos y las posiciones de los centros de masas de la partícula  $i$ ,  $K_N$  es la energía cinética,  $V_N$  es la energía potencial debida a las interacciones entre las moléculas y  $\Phi_N$  es la energía potencial debida al campo externo  $\phi$ .  $\hat{\rho}$  es el operador

de densidad microscópica

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (1.3)$$

La cantidad principal que caracteriza un fluido inhomogéneo es la densidad de una partícula  $\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle$ . En el caso de un fluido homogéneo  $\rho(\mathbf{r}) = \rho = N/V$ . Si  $N$  fluctúa y  $V$ ,  $T$  y el potencial químico  $\mu$  se mantienen constantes es más conveniente pasar a la colectividad macrocanónica, introduciendo la función de partición macrocanónica

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} Z_N(V, T), \quad (1.4)$$

donde  $z = \exp(\beta\mu)/\Lambda^3$  es la fugacidad,  $\Lambda$  la longitud térmica de de Broglie (resultante de la integración sobre los momentos) y  $Z_N(V, T)$  es la integral configuracional de  $N$  partículas a temperatura  $T = (k_B\beta^{-1})$

$$Z_N = \int_{V^N} \prod_{i=1}^N \exp[-\beta\phi(\mathbf{r}_i)] \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^N. \quad (1.5)$$

El potencial macrocanónico se define como

$$\Omega = -k_B T \log \Xi, \quad (1.6)$$

y es claramente un funcional del potencial externo  $\phi(\mathbf{r})$  o de la combinación  $\psi(\mathbf{r}) = \mu - \phi(\mathbf{r})$ . De acuerdo con las reglas de la diferenciación funcional

$$\rho(\mathbf{r}) = -\frac{\delta\Omega[\psi]}{\delta\psi(\mathbf{r})}. \quad (1.7)$$

Diferenciando una vez más llegamos a la definición de la función de correlación a dos cuerpos

$$H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv k_B T \frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta\psi(\mathbf{r})} = -k_B T \frac{\delta^2\Omega}{\delta\psi(\mathbf{r})\delta\psi(\mathbf{r}')} = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r})\hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle - \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}'). \quad (1.8)$$

Separando la contribución  $i = j$  en el producto  $\hat{\rho}(\mathbf{r})\hat{\rho}(\mathbf{r}')$  obtenemos

$$H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.9)$$

donde  $h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1$  es la función de correlación de par y  $g$  es la función de distribución de par, que no es más que la densidad de probabilidad de encontrar una partícula en la posición  $\mathbf{r}'$  si otra está fija en la posición  $\mathbf{r}$ .

El funcional de energía libre intrínseca  $\mathcal{F}[\rho]$  se obtiene a partir de una transformación de Legendre de  $\Omega$ :

$$\mathcal{F}[\rho] = \Omega[\psi] + \int_V \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.10)$$

Este funcional se descompone en una parte ideal, correspondiente a un fluido de partículas no interaccionantes, y la parte de exceso, que tiene en cuenta las interacciones:

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}^{\text{id}}[\rho] + \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]. \quad (1.11)$$

La parte ideal está dada de forma exacta por

$$\mathcal{F}^{\text{id}}[\rho] = k_B T \int_V \rho(\mathbf{r}) \{ \log[\rho(\mathbf{r}) \Lambda^3] - 1 \} d\mathbf{r}. \quad (1.12)$$

La parte de exceso  $\mathcal{F}^{\text{ex}}$  es el funcional generador de las funciones de correlación directa:

$$c^{(1)}(\mathbf{r}) = - \frac{\delta \beta \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (1.13)$$

$$c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{c^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} = - \frac{\delta^2 \beta \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')}. \quad (1.14)$$

Diferenciando (1.11) con respecto a la densidad obtenemos,

$$\frac{\delta \beta \mathcal{F}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \log[\rho(\mathbf{r}) \Lambda^3] - c^{(1)}(\mathbf{r}), \quad (1.15)$$

mientras que si utilizamos la definición de  $\mathcal{F}[\rho]$  a través de la transformación de Legendre (1.10) la diferenciación nos da

$$\frac{\delta \beta \mathcal{F}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int_V \frac{\delta \beta \Omega[\psi]}{\delta \psi(\mathbf{r}')} \frac{\delta \psi(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' + \beta \psi(\mathbf{r}) + \int_V \frac{\delta \beta \psi(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (1.16)$$

Sustituyendo (1.7) en (1.16) llegamos al resultado

$$\frac{\delta \beta \mathcal{F}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \beta \psi(\mathbf{r}), \quad (1.17)$$

que combinado con (1.15) nos da

$$\rho(\mathbf{r}) \Lambda^3 = z \exp\{-\beta \phi(\mathbf{r}) + c^{(1)}(\mathbf{r})\}. \quad (1.18)$$

Esta dependencia funcional de la densidad puede romper la simetría traslacional incluso en el caso en que el campo externo  $\phi(\mathbf{r})$  sea cero, como ocurre en la transición líquido-sólido, donde  $c^{(1)}(\mathbf{r})$  describe el efecto de las correlaciones entre partículas en el perfil de densidad. En el caso de un gas ideal  $c^{(1)}(\mathbf{r}) = 0$  y definiendo  $z/\Lambda^3 = \rho$  (la densidad del gas en el nivel de potencial cero), se obtiene la fórmula barométrica

$$\rho^{\text{id}}(\mathbf{r}) = \rho \exp\{-\beta \phi(\mathbf{r})\}. \quad (1.19)$$

En el caso de un fluido homogéneo sin campo externo  $\rho(\mathbf{r}) = \rho$  y  $c^{(1)}(\mathbf{r})$  se reduce a una constante:

$$c^{(1)} = -\beta \mu^{\text{ex}} = \log(\rho \Lambda^3) - \beta \mu. \quad (1.20)$$

La relación entre las funciones  $H^{(2)}$  ó  $h^{(2)}$  y  $c^{(2)}$  se determina fácilmente introduciendo el inverso funcional de  $H^{(2)}$

$$H^{(2)-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta\beta\psi(\mathbf{r})}{\delta\rho(\mathbf{r}')} = \frac{\delta^2\beta\mathcal{F}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')} = \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})} - c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (1.21)$$

Sustituyendo (1.9) en

$$\int H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') H^{(2)-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (1.22)$$

obtenemos la ecuación de Ornstein-Zernike:

$$h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \rho(\mathbf{r}'') h^{(2)}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'', \quad (1.23)$$

que da significado físico a  $c^{(2)}$ .

Dos teoremas fundamentales juegan un papel crucial en la teoría del funcional de la densidad y en el desarrollo de esquemas aproximados. Fueron inicialmente demostrados por Hohenberg y Kohn [52] a temperatura cero, y luego extendidos por Mermin [96] a cualquier temperatura. Ellos son:

**Teorema 1** *Para un potencial interpartícula  $V_N$  dado, la energía libre intrínseca  $\mathcal{F}[\rho]$  es un funcional único de la densidad de equilibrio  $\rho(\mathbf{r})$ . O sea, la forma funcional de  $\mathcal{F}$  es independiente del campo externo  $\phi(\mathbf{r})$ .*

**Teorema 2** *(Principio variacional) Supongamos que  $\rho^*(\mathbf{r})$  es una densidad arbitraria. El funcional*

$$\Omega_\phi[\rho^*] = \mathcal{F}[\rho^*] - \int \rho^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}), \quad (1.24)$$

*es mínimo cuando  $\rho^*$  coincide con la densidad de equilibrio  $\rho(\mathbf{r})$ , o sea*

$$\left. \frac{\delta\Omega_\phi[\rho^*]}{\delta\rho^*(\mathbf{r})} \right|_{\rho^*=\rho} = 0, \quad (1.25)$$

*y además  $\Omega_\phi[\rho]$  coincide con el potencial macrocanónico de equilibrio. Alternativamente*

$$\left. \frac{\delta\mathcal{F}[\rho^*]}{\delta\rho^*(\mathbf{r})} \right|_{\rho^*=\rho} = \mu - \phi(\mathbf{r}). \quad (1.26)$$

Frecuentemente es útil relacionar las propiedades termodinámicas de un sistema inhomogéneo  $\rho(\mathbf{r})$  con las de otro sistema de referencia  $\rho_0(\mathbf{r})$ , que habitualmente se elige homogéneo. Para hacer la conexión se elige una transformación lineal en el espacio de los perfiles de densidad  $\{\rho(\mathbf{r})\}$ :

$$\rho_\lambda(\mathbf{r}) = \rho_0 + \lambda[\rho(\mathbf{r}) - \rho_0] = \rho_0 + \lambda\Delta\rho(\mathbf{r}), \quad 0 \leq \lambda \leq 1. \quad (1.27)$$

Si integramos la ecuación (1.13) a lo largo del camino extendido por el parámetro  $\lambda$  obtenemos una relación entre la energía del estado inhomogéneo y el estado de referencia (que en este caso es homogéneo):

$$\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho] = \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho_0] - k_B T \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} c^{(1)}([\rho_\lambda]; \mathbf{r}) \Delta\rho(\mathbf{r}). \quad (1.28)$$

El núcleo de la ecuación (1.28) puede ser expresado integrando la ecuación (1.14) a lo largo del mismo camino:

$$c^{(1)}[\rho_\lambda; \mathbf{r}] = c^{(1)}(\rho_0) + \int_0^1 d\lambda' \int d\mathbf{r}' c^{(2)}([\rho_{\lambda'}]; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta\rho(\mathbf{r}'). \quad (1.29)$$

Si sustituimos (1.29) en (1.28) obtenemos la relación exacta

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho] &= \mathcal{F}^{\text{ex}}(\rho_0) + \mu^{\text{ex}}(\rho_0) \int \Delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &- k_B T \int_0^1 d\lambda (1 - \lambda) \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \Delta\rho(\mathbf{r}) c^{(2)}([\rho_\lambda]; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta\rho(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (1.30)$$

donde se supone conocida la dependencia en  $\rho_\lambda(\mathbf{r})$  de  $c^{(2)}$ .

Alternativamente podemos partir de la dependencia funcional en el potencial de interacción  $V_N(\{\mathbf{r}^N\}) = \sum_{i < j} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ . Entonces  $\mathcal{F}$  puede calcularse a través de la función densidad de par  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle - \rho(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Si  $\psi(\mathbf{r})$  es fijo  $\Omega$  es claramente un funcional de  $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , y es fácil ver que

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \frac{\delta \Omega}{\delta v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} = 2 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \quad (1.31)$$

Si el potencial de par se puede separar en un potencial de referencia  $v_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  y una perturbación, entonces se puede introducir un conjunto de potenciales intermedios

$$v_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \lambda \omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad 0 \leq \lambda \leq 1 \quad (1.32)$$

e integrar la ecuación (1.31) respecto de  $\lambda$  para obtener

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}_0[\rho] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho^{(2)}[v_\lambda; \mathbf{r}, \mathbf{r}'] \omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (1.33)$$

$$= \mathcal{F}_0[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \mathcal{F}_{\text{corr}}[\rho], \quad (1.34)$$

donde la contribución debida a las correlaciones se expresa como

$$\mathcal{F}_{\text{corr}}[\rho] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' h_\lambda^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (1.35)$$

Si despreciamos  $\mathcal{F}_{\text{corr}}$  tenemos la conocida aproximación de campo medio.



### 1.2.1 Fenomenología y modelos simples de cristales líquidos

Las teorías fenomenológicas no tienen en cuenta la naturaleza específica de las interacciones entre las partículas del sistema, sino que se construyen a partir de principios físicos generales, como son las posibles simetrías del sistema, las leyes universales que gobiernan las transiciones de fases en sistemas de muchas partículas, etc. En la teoría se incluyen, por lo general, parámetros cuya dependencia con las variables termodinámicas (temperatura, presión, etc) se fija a partir de medidas experimentales. Para el caso de un sistema en que son posibles transiciones orden-desorden, donde se puede definir un parámetro de orden que caracterice ambas fases, es bien conocida la teoría fenomenológica de Landau [71], que generalizada a sistemas inhomogéneos se conoce como teoría de Landau-de Gennes [30]. Para sistemas con grados de libertad orientacionales, constituidos por moléculas cuya simetría puede ser uniaxial o biaxial, la energía libre cerca de la transición orden-desorden (en este caso el orden es orientacional) debe ser desarrollada en términos de los invariantes respecto a cualquier rotación de los ejes  $\{x, y, z\}$ . Estos invariantes se expresan a través de productos tensoriales del tensor que define el parámetro de orden  $Q_{\alpha\beta}$ , que en su forma más general es de rango 2. Dicho desarrollo, truncado hasta cuarto orden, es de la forma

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \frac{1}{2}A(T)Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\alpha} + \frac{1}{3}B(T)Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha} + \frac{1}{4}C(T)(Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta})^2 + O(Q^5), \quad (1.36)$$

donde se ha asumido la suma cuando los subíndices se repiten.  $\mathcal{F}_0$  es la energía de la fase desordenada o isotrópica; A, B y C son los coeficientes del desarrollo, que dependen de la temperatura, y  $Q_{\alpha\beta}$  son los elementos de una matriz  $\mathbf{Q}$  simétrica y real (por tanto diagonalizable) que en el sistema de referencia de los ejes principales de las moléculas es de la forma

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(Q + \eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(Q - \eta) & 0 \\ 0 & 0 & Q \end{pmatrix}. \quad (1.37)$$

$\delta = Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(3Q^2 + \eta^2)$  y  $\Delta = Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha} = \frac{3}{4}Q(Q^2 - \eta^2)$  son los invariantes de segundo y tercer orden, respectivamente, expresados en función de los parámetros de orden  $Q$  y  $\eta$  que caracterizan la fase biaxial. Esta definición implica que  $\delta^3 \geq 6\Delta^2$ . Al no haber en el desarrollo invariante lineal en el parámetro de orden (la traza de la matriz es cero) se garantiza que en el estado de mínima energía  $Q = 0$  (fase isotrópica). En el caso en que las moléculas sean uniaxiales el parámetro  $\eta$  es cero y  $\Delta > 0$  ( $\Delta < 0$ ) describe un nemático uniaxial con las moléculas paralelas (perpendiculares) en promedio al director. Normalmente se postula que sólo A depende de la temperatura como  $A = a(T - T^*)$ . En el caso uniaxial la ecuación (1.36) se reduce a

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \frac{3}{4}AQ^2 + \frac{B}{4}Q^3 + \frac{9C}{16}Q^4 + O(Q^5). \quad (1.38)$$

Este modelo exhibe un mínimo absoluto correspondiente la fase isotrópica ( $Q = 0$ ) cuando la temperatura es mayor que cierta temperatura crítica  $T_c$ . Para  $T < T_c$  el mínimo está

en  $Q \neq 0$ , que corresponde a la fase nemática. Cuando  $T = T_c$  coexisten ambas fases con un salto finito en el parámetro de orden  $\Delta Q = Q_c$ , lo cual indica que la transición es de primer orden, siendo esto consecuencia de la presencia del término cúbico en el desarrollo.

En el caso de una fase biaxial  $\eta \neq 0$  el desarrollo en términos de los invariantes  $\delta$  y  $\Delta$  queda determinado por

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \frac{A}{2}\delta + \frac{B}{3}\Delta + \frac{C}{4}\delta^2 + \frac{D}{5}\delta\Delta + \frac{E}{6}\Delta^2 + \frac{E'}{6}\delta^3. \quad (1.39)$$

Si se ignora el término de coeficiente  $E'$  se llega a resultados cualitativamente similares, aunque la discusión se simplifica. Cuando  $CE > 6D^2/25$  el mínimo de  $\mathcal{F}$  viene dado por las ecuaciones

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \delta} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \Delta} = 0, \quad (1.40)$$

cuya solución es

$$\delta = \frac{2BD/5 - AE}{CE - 6D^2/25}, \quad \Delta = \frac{3AD/5 - CB}{CE - 6D^2/25}, \quad (1.41)$$

que corresponde a la fase de nemático biaxial. Esta solución es válida sólo si  $\delta^3 \geq 6\Delta^2$ , por lo que las ecuaciones

$$\Delta = \pm \delta^{3/2}/6^{1/2} \quad (1.42)$$

definen la frontera entre la fase uniaxial y biaxial. Cuando la igualdad se cumple  $\delta$  y  $\Delta$  no son variables independientes y el sistema se reduce al caso uniaxial. Es fácil calcular la línea de transición isotropo-nemático, cuya forma, en función de los parámetros del modelo, es

$$A = \frac{B^2}{27C} \left( 1 + \frac{4BD}{45C^2} \right). \quad (1.43)$$

Como la igualdad (1.42) puede ser alcanzada de forma continua desde la fase biaxial, la transición nemático uniaxial-nemático biaxial es de segundo orden. En la figura 1.5 se esquematiza el diagrama de fases que se obtiene de este modelo.

Para hacer una teoría fenomenológica que tenga en cuenta la fase esméctica A es necesario antes que nada parametrizar el perfil de densidad de dicha fase. Si consideramos el eje  $z$  como el eje de la modulación de la densidad, una parametrización sencilla es

$$\rho(z) = \rho_0 [1 + 2^{-1/2} |\psi| \cos(qz)], \quad (1.44)$$

donde  $\rho_0$  es la densidad promedio,  $|\psi|$  la amplitud de la modulación (que juega el papel de parámetro de orden del esméctico) y  $d = 2\pi/q$  el periodo del esméctico. Cerca de la transición nemático-esméctico la energía puede ser desarrollada alrededor de la fase nemática:

$$\mathcal{F}_{\text{SmA}} = \mathcal{F}_N + \alpha |\psi|^2 + \beta |\psi|^4 + \dots, \quad (1.45)$$

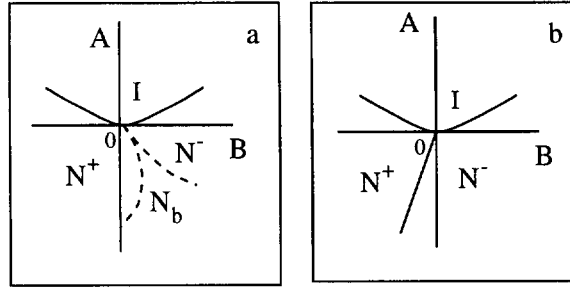


Figura 1.5: Diagrama de fases en el espacio de parámetros A-B. a:  $CE < \frac{6D^2}{25}$ ; b:  $CE > \frac{6D^2}{25}$ ;  $N^+$  ( $N^-$ ): nemático uniaxial con  $Q > 0$  ( $Q < 0$ );  $N_b$ : nemático biaxial; línea continua: transición de primer orden; línea de trazos: transición de segundo orden.

donde sólo aparecen potencias pares en  $\psi$ ;  $\alpha$  depende de la temperatura linealmente:  $\alpha = a(t - T^*)$ , y  $\beta > 0$ . Si acoplamos el parámetro de orden esméctico  $\psi$  con el parámetro de orden nemático  $Q$  obtenemos

$$\mathcal{F}_{\text{SmA}} = \mathcal{F}_N + \alpha|\psi|^2 + \beta|\psi|^4 + \frac{(\delta Q)^2}{2\chi} - C|\psi|^2\delta Q, \quad (1.46)$$

donde  $\delta Q$  es el cambio en el parámetro de orden nemático debido a la modulación de la densidad por una onda de amplitud  $|\psi|$ ;  $\chi$  es la función respuesta, que depende del grado de saturación del orden nemático, y  $C > 0$ . La minimización con respecto a  $\delta Q$  nos da

$$\mathcal{F}_{\text{SmA}} = \mathcal{F}_N + \alpha|\psi|^2 + \beta'|\psi|^4, \quad (1.47)$$

donde  $\beta' = \beta - C^2\chi/2$ . Cuando  $\chi(T_{\text{NA}})$  ( $T_{\text{NA}}$  es la temperatura de la transición nemático-esméctico) es pequeña  $\beta' > 0$  y la transición es de primer orden; de lo contrario hay que añadir a la energía un término proporcional a la potencia sexta en  $\psi$  para asegurar la estabilidad. El punto tricrítico (cuando el orden de la transición cambia de primero a segundo) ocurre cuando  $\beta' = 0$  ó  $\chi(T_{\text{AN}}) = 2\beta/C^2$ .

Al tener en cuenta la naturaleza de las interacciones intermoleculares a través de la mecánica estadística los parámetros de orden del sistema son magnitudes promediadas sobre las posibles configuraciones del sistema. Estas configuraciones tienen una probabilidad proporcional al factor de Boltzmann. Teniendo en cuenta esto y la simetría uniaxial de las moléculas nematogénicas, el modo más simple de definir el grado de alineamiento molecular es a través del parámetro de orden

$$Q = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle, \quad (1.48)$$

siendo  $\theta$  el ángulo formado entre el eje uniaxial de las moléculas y el vector director  $\mathbf{n}$ , y  $\langle \dots \rangle$  es el promedio estadístico. Cuando el alineamiento es paralelo al director  $Q = 1$ ; si es perpendicular  $Q = -\frac{1}{2}$ , y si es aleatorio  $Q = 0$ . En la aproximación más simple, conocida como campo medio, se asume que cada molécula está sujeta a un

potencial interno promedio independiente de las variaciones locales de corto alcance, y se postula que la energía debida al grado de libertad orientacional de una partícula es  $u_i \propto \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta_i - 1)Q$ . Maier y Saupe, los autores de este modelo [81], expresaron esta energía en la forma simple

$$u_i = -\frac{A}{V^2}Q(3 \cos^2 \theta_i - 1), \quad (1.49)$$

donde  $V$  es el volumen por mol y  $A$  es una constante independiente de la presión, del volumen y de la temperatura. Realizando el promedio estadístico con la densidad de probabilidad  $p_i = \exp(-\beta u_i) / \int_0^1 \exp(-\beta u_i) d(\cos \theta_i)$  obtenemos la energía total

$$\beta U = \frac{N}{2} \int_0^1 u_i \exp(-\beta u_i) d(\cos \theta_i) / \int_0^1 \exp(-\beta u_i) d(\cos \theta_i) = -\frac{1}{2}NBQ^2, \quad (1.50)$$

con  $B = \beta A/V^2$  y  $N$  el número de Avogadro. La función de partición para una molécula es  $f_i = \int_0^1 \exp(-\beta u_i) d(\cos \theta_i)$ ; por tanto la entropía del sistema es

$$S = -k_B \sum_i f_i \log f_i = -Nk_B \left[ \frac{1}{2}BQ(2Q + 1) - \log \left( \int_0^1 \exp \left( \frac{3}{2}BQ \cos^2 \theta_i \right) d(\cos \theta_i) \right) \right]. \quad (1.51)$$

La energía libre de Helmholtz es entonces

$$\beta \mathcal{F} = \beta U - (k_B)^{-1}S = N \left[ \frac{1}{2}BQ(Q + 1) - \log \left( \int_0^1 \exp \left( \frac{3}{2}BQ \cos^2 \theta_i \right) d(\cos \theta_i) \right) \right]. \quad (1.52)$$

La condición de equilibrio del sistema se obtiene minimizando la energía libre con respecto al parámetro de orden  $Q$

$$\left( \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial Q} \right)_{V,T} = 3Q \frac{\partial \langle \cos^2 \theta_i \rangle}{\partial Q} - 3 \langle \cos^2 \theta_i \rangle + 1 = 0. \quad (1.53)$$

Esta ecuación se satisface si  $\langle \cos^2 \theta_i \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle$ , que no es más que la ecuación de consistencia.

Si dibujamos la energía libre por partícula  $\beta \mathcal{F}/N$  en función del parámetro de orden  $Q$  para varias temperaturas obtenemos los resultados de la figura 1.6. Cuando la temperatura es menor que cierta temperatura  $T_{NI}$  observamos que la energía tiene un mínimo estable en un estado ordenado que corresponde a la fase nemática ( $Q \neq 0$ ), mientras que si es mayor que  $T_{NI}$  el estado estable es el fluido isotrópico ( $Q = 0$ ). Cuando  $T = T_{NI}$  tenemos dos mínimos (con  $Q_1 = 0$  y  $Q_2 = Q_c \neq 0$ ) con igual energía libre. Esta es la temperatura de la transición isotrópico-nemático con cambio abrupto en el parámetro de orden, por lo cual es una transición de primer orden. La condición  $\mathcal{F} = 0$  en la transición nos da los valores críticos de los parámetros  $A/(k_B T_{NI} V_c^2) = 4.541$  y  $Q_c = 0.4292$ .

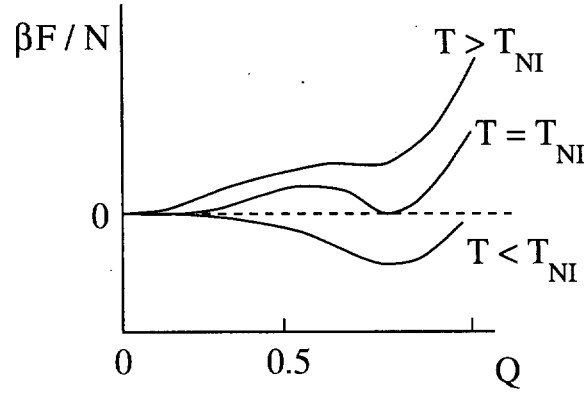


Figura 1.6: Energía libre en función del parámetro de orden para tres temperaturas diferentes.

Una extensión de la teoría de Maier-Saupe para incluir la fase esméctica A es el modelo de McMillan [92]. En este modelo se añade un nuevo parámetro de orden que caracteriza el orden esméctico como una modulación periódica de la densidad en una dirección. La parte anisótropa del potencial a dos cuerpos es convenientemente tomada de la forma

$$V_{12}(r_{12}, \cos \theta_{12}) = -\frac{V_0}{2Nr_0^3\pi^{3/2}} e^{-(r_{12}/r_0)^2} (3 \cos^2 \theta_{12} - 1), \quad (1.54)$$

donde  $r_{12}$  es la distancia entre los centros de masas de las partículas,  $\theta_{12}$  el ángulo entre sus ejes uniaxiales y  $r_0$  la longitud media de la partícula rígida. El término exponencial refleja el carácter de corto alcance de la interacción. Si el periodo del esméctico es  $d$  podemos desarrollar el potencial en serie de Fourier y retener los términos más relevantes:

$$V(z, \cos \theta) = -V_0[Q + \sigma \alpha \cos(2\pi z/d)] \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (1.55)$$

donde  $\alpha = 2 \exp[-(\pi r_0/d)^2]$ . La función de distribución de una partícula es  $f(z, \cos \theta) = \exp[-\beta V(z, \cos \theta)]$ , y a través de ella se definen los parámetros de orden

$$Q = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \quad \sigma = \frac{1}{2} \langle \cos(2\pi z/d) (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle, \quad (1.56)$$

que miden el orden orientacional y la amplitud de la modulación de la densidad, respectivamente. Las dos últimas ecuaciones pueden ser resueltas numéricamente, obteniéndose las siguientes soluciones:

- $\sigma = Q = 0$ : fase isotrópica,
- $\sigma = 0, Q \neq 0$ : fase nemática,
- $\sigma \neq 0, Q \neq 0$ : fase esméctica.

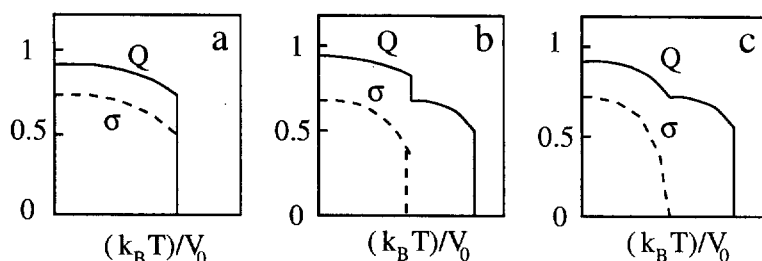


Figura 1.7: Parámetros de orden en función de la temperatura en unidades de  $V_0$ . a:  $\alpha = 1.1$ , transición I-SmA de primer orden; b:  $\alpha = 0.85$ , transición N-SmA e I-N de primer orden; c:  $\alpha = 0.6$  transición N-SmA de segundo orden e I-N de primer orden.

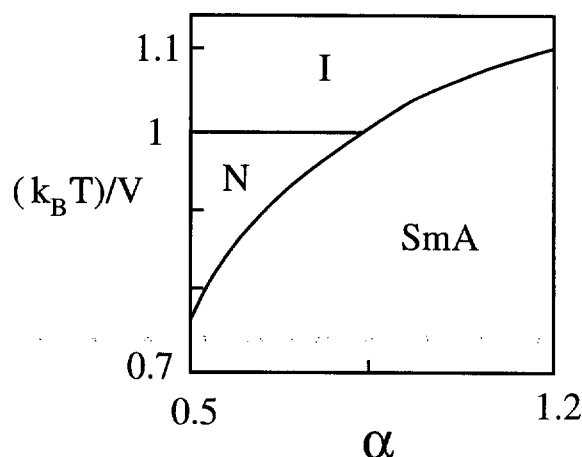


Figura 1.8: Diagrama de fases del modelo de McMillan en el plano temperatura- $\alpha$ .

En la figura 1.7 se esquematizan los diferentes resultados para distintos valores de la longitud efectiva de la interacción intermolecular  $\alpha$ . Cuanto mayor es el periodo (mayor  $\alpha$ ) el esméctico es estable en un rango de temperatura cada vez más amplio, y la transición nemático-esméctico es cada vez más fuerte (el salto en el parámetro de orden es mayor). El modelo predice un punto tricrítico en el parámetro  $\alpha$  en el que el orden de la transición cambia de primero a segundo. El diagrama de fases que se obtiene está esquematizado en la figura 1.8.

### 1.2.2 Modelo de Onsager

El desarrollo del virial como una corrección a la presión del gas ideal a densidades más altas fue introducido por Kamerlingh Onnes [60]:

$$\frac{P}{k_B T} = \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 + \dots \quad (1.57)$$

Este desarrollo se puede deducir de la mecánica estadística [46]. Si se supone que la interacción entre partículas asimétricas está caracterizada por un potencial  $u(i, j)$ , las

funciones relevantes que aparecen en el desarrollo en densidad son las funciones de Mayer

$$f_{i,j} = \exp[-\beta u(i, j)] - 1, \quad (1.58)$$

las cuales son prácticamente cero a distancias en las que el potencial es prácticamente despreciable.

Los coeficientes del virial  $B_n$  son proporcionales a las integrales de “clusters” irreducibles  $\beta_{n-1}$  de las funciones de Mayer:

$$B_2 = -\frac{1}{2}\beta_1 = -\frac{1}{2V} \iint f(1, 2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.59)$$

$$B_3 = -\frac{2}{3}\beta_2 = -\frac{1}{3V} \iiint f(1, 2)f(1, 3)f(2, 3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \quad (1.60)$$

Onsager reconoció la utilidad de dicho desarrollo no sólo para analizar la separación gas-líquido [89], sino en la descripción de la transición isotropo-nemático en una disolución de varillas duras [103, 104].

Utilizando el potencial de fuerza media entre partículas de soluto  $w(i, j)$  (que es el promedio sobre todas las posibles configuraciones de las moléculas del disolvente, y que tiene en cuenta las interacciones entre estas últimas y las interacciones soluto-disolvente [102, 91, 36]) y extendiendo la definición de la función de Mayer a este potencial,  $f(i, j) = \exp[-\beta w(i, j)] - 1$ , el desarrollo del virial es válido para la presión osmótica  $\Pi$  de la disolución.

Para analizar las transiciones de fases es más apropiado desarrollar la energía libre de Helmholtz del soluto  $\Delta\mathcal{F}$  en la densidad:

$$\beta \frac{\Delta\mathcal{F}}{N} = \beta\mu^0(T, \mu_0, \mu_1, \dots) + \log(\rho\Lambda^3) + B_2\rho + \frac{1}{2}B_3\rho^2 + \dots, \quad (1.61)$$

donde  $\mu^0$  es el potencial químico de referencia del soluto;  $\mu_0, \mu_1, \dots$  son los potenciales químicos de las moléculas del disolvente, y  $\Lambda$  es la longitud de onda térmica. La presión osmótica es, entonces,

$$\Pi = -\left(\frac{\partial\Delta\mathcal{F}}{\partial V}\right)_{N,T,\mu_0,\mu_1,\dots} \quad (1.62)$$

En el caso de moléculas asimétricas hay que tener en cuenta la posibilidad de una función de distribución orientacional  $f(\hat{\omega})$  no uniforme.  $f(\hat{\omega})$  es la probabilidad de encontrar una partícula con una orientación caracterizada por el ángulo sólido  $\hat{\omega}$ . Dicha función debe estar normalizada a uno, que es la probabilidad de que la partícula apunte a cualquier dirección  $\int f(\hat{\omega}) d\hat{\omega} = 1$ . En la fase isotropa tenemos  $f(\hat{\omega}) = \frac{1}{4\pi}$ . Como consecuencia de la no uniformidad en las orientaciones se debe sustraer de la energía libre  $T$  veces la entropía orientacional

$$S_{\text{or}} = -Nk_B \int d\hat{\omega} \log[4\pi f(\hat{\omega})] f(\hat{\omega}). \quad (1.63)$$

Todas las integrales, que ahora dependen de las orientaciones de las partículas, deben ser promediadas para obtener los coeficientes del virial:

$$B_2 = -\frac{1}{2} \iint \beta_1(\hat{\omega}, \hat{\omega}') f(\hat{\omega}) f(\hat{\omega}') d\hat{\omega} d\hat{\omega}'. \quad (1.64)$$

La energía libre por partícula tiene entonces la forma

$$\beta \frac{\Delta \mathcal{F}}{N} = \beta \mu^0 + \log(\rho \Lambda^3) - 1 + \int f(\hat{\omega}) \log[4\pi f(\hat{\omega})] d\hat{\omega} - \frac{1}{2} \rho \iint \beta_1(\hat{\omega}, \hat{\omega}') d\hat{\omega} d\hat{\omega}'. \quad (1.65)$$

Esta expresión para la energía libre por partícula es suficiente para demostrar la transición isotropo-nemático.

Por definición las partículas duras son aquéllas para las cuales el potencial de interacción es infinito si solapan y cero si no lo hacen, por lo que la función de Mayer antes definida no es más que la función escalón:

$$\begin{aligned} w(i, j) &= \infty, & f_{i,j} &= -1, & i \cap j &\neq \emptyset, \\ w(i, j) &= 0, & f_{i,j} &= 0, & i \cap j &= \emptyset. \end{aligned} \quad (1.66)$$

Es fácil darse cuenta que  $|\beta_1(\hat{\omega}, \hat{\omega}')|$  no es más que el volumen excluido entre dos partículas de orientaciones  $\hat{\omega}$  y  $\hat{\omega}'$  (fijadas las orientaciones de las partículas y la posición del centro de masas de una de ellas, el volumen excluido se obtiene deslizando la superficie de una de las partículas sobre la otra; la superficie que describe su centro de masas es entonces la frontera de dicho volumen). Entonces

$$\beta_1(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j) = \frac{1}{V} \iint f_{i,j} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j = \int_{i \cap j} (-1) d\mathbf{r}_{ij} = -v_{\text{excl}}(\hat{\omega}_i, \hat{\omega}_j). \quad (1.67)$$

Como modelo de varillas duras se pueden tomar esferocilindros (cilindros de diámetro  $D$  y longitud  $L$  con dos semiesferas en sus extremos). El volumen excluido al segundo esferocilindro debido a la presencia del primero depende del ángulo  $\gamma(\hat{\omega}, \hat{\omega}')$  entre sus ejes principales, y es de la forma

$$-\beta_1(\hat{\omega}, \hat{\omega}') = 2L^2 D |\sin \gamma| + 2\pi D^2 L + \frac{4}{3} \pi D^3. \quad (1.68)$$

En el límite de esferocilindros muy finos ( $D/L \ll 1$ ) el término más relevante es  $-\beta_1(\hat{\omega}, \hat{\omega}') \sim 2DL^2 |\sin \gamma|$ . Tomando este límite como aproximación para varillas muy asimétricas obtenemos

$$B_2^{\text{iso}} = -\frac{1}{2} \iint -2DL^2 |\sin(\gamma)| \frac{1}{4\pi} \frac{1}{4\pi} d\hat{\omega} d\hat{\omega}' = \frac{\pi}{4} DL^2. \quad (1.69)$$

Este es el volumen que determina la fuerza de interacción entre varillas muy finas, y no el volumen del esferocilindro  $v_0 = \frac{\pi}{4} D^2 L$ . En el caso de una interacción fuerte el producto de la densidad de partículas por el volumen excluido es del orden de la unidad  $B_2^{\text{iso}} \rho = O(1)$ . Podemos entonces escribir:

$$\beta \frac{\Delta \mathcal{F}^{\text{iso}}}{N} = \beta \mu^0 + \log(\rho \Lambda^3) - 1 + B_2^{\text{iso}} \rho + \frac{B_3^{\text{iso}}}{2(B_2^{\text{iso}})^2} (B_2^{\text{iso}} \rho)^2 + \dots \quad (1.70)$$



La condición para una convergencia rápida de dicha serie es

$$\frac{B_n^{\text{iso}}}{(n-1)(B_2^{\text{iso}})^{n-1}} \ll 1, \quad \forall n > 2. \quad (1.71)$$

Onsager demostró, siguiendo algunos esquemas geométricos, el siguiente comportamiento asintótico:

$$\frac{B_3^{\text{iso}}}{(B_2^{\text{iso}})^2} \sim \frac{D}{L} \left[ \log \left( \frac{L}{D} \right) + \text{const} \right], \quad (1.72)$$

que tiende a cero en el límite  $L/D \rightarrow \infty$ . Aunque esto sea cierto, la relación  $L/D$  a partir de la cual las contribuciones de los coeficientes del virial  $B_k$  con  $k > 2$  son despreciables es muy alta [36].

En la fase nemática se espera que los requerimientos sobre la validez de la aproximación del segundo coeficiente del virial sean más fuertes. En el caso de esferocilindros paralelos  $v_{\text{excl}}$  no es mayor que  $v_0$ , y  $B_3$  escala como  $v_0^2$ . Sin embargo, la transición isotropo-nemático que predice este modelo es fuertemente de primer orden independientemente de la relación  $L/D$ , por lo que si tomamos el límite  $L/D \rightarrow \infty$  de tal forma que los ángulos típicos sean mucho mayores que  $D/L$  podemos estar seguros de la validez de la teoría truncada en  $B_2$ , lo cual hace que dicha teoría sea exacta en este límite.

Definiendo:

$$n \equiv B_2^{\text{iso}} \rho = \frac{\pi}{4} L^2 D \frac{N}{V} = \frac{L}{D} v_0 \frac{N}{V} = \frac{L}{D} \eta, \quad (1.73)$$

donde  $\eta$  es la fracción de empaquetamiento de las varillas, obtenemos para el caso de la fase nemática

$$\beta \frac{\Delta \mathcal{F}[f]}{N} = \text{const} + \log n + \frac{S_{\text{or}}[f]}{k_B N} + \beta \mathcal{F}^{\text{ex}}[f], \quad (1.74)$$

donde  $S_{\text{or}}$  es la entropía orientacional y

$$\frac{\beta \Delta \mathcal{F}^{\text{ex}}[f]}{N} = \frac{4}{\pi} n \iint |\sin(\gamma)| f(\hat{\omega}) f(\hat{\omega}') d\hat{\omega} d\hat{\omega}' \quad (1.75)$$

es la parte de exceso de la energía libre por partícula o, lo que es lo mismo, la entropía configuracional, teniendo en cuenta que la interacción es de volumen excluido. A bajas densidades la entropía orientacional domina y es máxima para  $f(\hat{\omega}) = 1/(4\pi)$  ( $S_{\text{or}} = 0$ ,  $\beta \Delta \mathcal{F}^{\text{ex}}[f]/N = n$ ), mientras que para altas densidades la entropía configuracional es más relevante, favoreciendo el orden nemático. Dado un valor de  $n$  la energía (1.74) debe ser minimizada con respecto a  $f(\hat{\omega})$ . Hay dos formas diferentes de hacerlo. Una de ellas es elegir una familia variacional de funciones normalizadas que dependan de varios parámetros, calcular la energía en función de dichos parámetros y minimizarla con respecto a ellos. Teniendo en cuenta la simetría cilíndrica de las varillas  $f$  no depende del ángulo azimutal  $\varphi$ , y como hay simetría de inversión, se cumple  $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ . Onsager eligió la parametrización

$$f(\cos \theta) = \frac{\alpha \cosh(\alpha \cos \theta)}{4\pi \sinh \alpha}, \quad (1.76)$$

donde el parámetro  $\alpha$  cuantifica la anchura de la función de distribución angular. La segunda forma consiste en considerar  $\Delta\mathcal{F}$  como un funcional de  $f$ . Teniendo en cuenta la condición de normalización  $\int f(\hat{\omega})d\hat{\omega} = 1$ , la minimización formal nos da

$$\frac{\delta(\beta\Delta\mathcal{F}[f]/N)}{\delta f} = \lambda', \quad (1.77)$$

donde  $\lambda'$  es el multiplicador de Lagrange asociado a la condición de normalización. Llevando a cabo dicho procedimiento obtenemos

$$\log[4\pi f(\theta)] = \lambda - \frac{8n}{\pi} \int |\sin \gamma(\hat{\omega}, \hat{\omega}')| f(\theta') d\hat{\omega}', \quad \lambda = \lambda' - 1. \quad (1.78)$$

Para encontrar el equilibrio mecánico y químico entre dos fases deben igualarse la presión osmótica y el potencial químico de ambas fases:  $\Pi_I(n_I) = \Pi_N(n_N)$ ;  $\mu_I(n_I) = \mu_N(n_N)$ , cuyas expresiones son

$$\beta\Pi = \frac{n}{v_0(L/D)} \left( 1 + \frac{\beta\Delta\mathcal{F}^{\text{ex}}[f]}{N} \right), \quad (1.79)$$

$$\beta\mu = \left( \frac{\partial\beta\Delta\mathcal{F}}{\partial N} \right)_{V,T,\mu_0,\mu_1,\dots} = \text{const} + \log n + \frac{S_{\text{or}}[f]}{k_B N} + 2 \frac{\beta\Delta\mathcal{F}^{\text{ex}}[f]}{N}. \quad (1.80)$$

No ha sido encontrada una solución analítica de las ecuaciones (1.78), (1.79) y (1.80), pero los cálculos numéricos arrojan los siguientes resultados:  $n_I = 3.290$ ,  $n_N = 4.191$ ,  $Q = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = 0.7922$ .

Se ha demostrado [151] que la contribución del tercer coeficiente del virial a la energía libre evaluada a la densidad de transición isotropo-nemático es comparable con la contribución  $B_2$  hasta valores  $L/D \approx 20$ ; para valores  $L/D > 100$  se encontró que la contribución  $B_3$  a la energía libre es alrededor del diez por ciento; sin embargo, la contribución de los coeficientes del virial de orden mayor que 3 decae mucho más rápidamente con el aumento de  $L/D$  [36]. Esto hace que si se incorpora el término  $B_3$  a la teoría se puedan obtener resultados cuantitativos que se aproximen más a los resultados de las simulaciones. Para valores  $L/D < 5$   $B_2$  y  $B_3$  ya no son suficientes para dar resultados cuantitativos adecuados, con lo cual habría que incorporar a la teoría los restantes coeficientes (algo que parece impracticable, al menos para esferocilindros).

### 1.2.3 Modelo de Zwanzig

En el modelo de Zwanzig [178] las varillas duras son paralelepípedos de longitud  $L$  y sección transversal cuadrada de área  $\sigma^2$ . La energía potencial de interacción de  $N$  paralelepípedos es una suma de potenciales a dos cuerpos

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N U_{ij}, \quad (1.81)$$

donde  $U_{ij}$  es infinita si solapan  $i$  y  $j$  y cero en caso contrario. Si se restringen las orientaciones de las partículas a tres direcciones mutuamente perpendiculares la integral configuracional es entonces

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{3^N} \sum_{\hat{\omega}_j} \int \prod_k^N d\mathbf{r}_k \exp(-\beta U_N), \quad (1.82)$$

donde  $\mathbf{r}_j$  es el vector de posición de la partícula  $j$  y  $\hat{\omega}_j$  su orientación. Como el espacio configuracional para cada molécula es  $V$ , entonces

$$\int \prod_k d\mathbf{r}_k \exp(-\beta U_N) = V^N \exp[-\beta \varphi_N(\{\hat{\omega}_k\})], \quad (1.83)$$

donde la nueva función  $\varphi_N$  depende sólo de las orientaciones  $\{\hat{\omega}_k\}$ . Nos queda, pues,

$$Q_N = \frac{V^N}{N! 3^N} \sum_{\hat{\omega}_1=1}^3 \cdots \sum_{\hat{\omega}_N=1}^3 \exp\{-\beta \varphi_N(\hat{\omega}_1, \dots, \hat{\omega}_N)\}. \quad (1.84)$$

Para una configuración dada  $N_1$  moléculas apuntan en la dirección  $\hat{\omega}_1$ ,  $N_2$  moléculas en la dirección  $\hat{\omega}_2$  y  $N_3$  en la  $\hat{\omega}_3$ ; por tanto  $\varphi_N$  se convierte en una función de números de ocupación  $\varphi_N = \varphi_N(N_1, N_2, N_3)$ . La indistinguibilidad de las moléculas requiere que para unos números de ocupación dados existan  $N!/(N_1!N_2!N_3!)$  configuraciones equivalentes, por lo que

$$Q_N = \sum_{N_1=0}^N \sum_{N_2=0}^N \sum_{N_3=0}^N t(N_1, N_2, N_3) = \frac{V^N}{N! 3^N} \sum_{N_1=0}^N \sum_{N_2=0}^N \sum_{N_3=0}^N \frac{N! \exp(-\beta \varphi_N)}{N_1! N_2! N_3!}, \quad (1.85)$$

donde  $N_1 + N_2 + N_3 = N$ . Para estimar esta integral configuracional se evalúa el término dominante en el límite  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ , siendo  $N/V = \rho = \text{const.}$  Por tanto el problema se reduce a maximizar  $t$  con respecto a los números de ocupación. Introduciendo las fracciones molares  $x_\mu = N_\mu/N$  y usando la aproximación de Stirling obtenemos

$$N^{-1} \log t = 1 - \log \rho - \log 3 - \sum_{\mu=1}^3 x_\mu \log x_\mu - \frac{\beta \varphi_N}{N}, \quad \sum_{\mu=1}^3 x_\mu = 1. \quad (1.86)$$

La dependencia de  $\varphi_N$  con la densidad puede ser obtenida haciendo el desarrollo del virial de dicha cantidad:

$$-\frac{\beta \varphi_N}{N} = \sum_{N_1} \sum_{N_2} \sum_{N_3} B(N_1, N_2, N_3) \left[ \prod_{\mu=1}^3 (x_\mu)^{N_\mu} \right] \rho^{N-1}, \quad (1.87)$$

donde los coeficientes del virial vienen definidos como

$$B(N_1, N_2, N_3) = \frac{1}{V N_1! N_2! N_3!} \int \sum \prod f \quad (1.88)$$

con  $f$  la función de Mayer.  $\int \sum \prod f$  es la abreviatura de la integral sobre todas las posibles posiciones de la suma de productos de funciones de Mayer tomadas sobre los "clusters" irreducibles que contienen  $N_1$  moléculas del tipo 1,  $N_2$  moléculas del tipo 2 y  $N_3$  moléculas del tipo 3. El máximo valor de  $t$  se obtiene a través de la ecuación

$$\frac{\partial N^{-1} \log t}{\partial x_\mu} = \lambda, \quad \mu = 1, 2, 3, \quad (1.89)$$

donde  $\lambda$  es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción  $\sum_{\mu=1}^3 x_\mu = 1$ . La energía libre de Helmholtz y la presión se obtienen a través de

$$\beta \mathcal{F} = -\log t_{\max}, \quad \beta p = \frac{\partial \log t_{\max}}{\partial V}. \quad (1.90)$$

Para el cálculo de los coeficientes del virial las integrales en 3 dimensiones se pueden factorizar en productos de integrales en una dimensión teniendo en cuenta la simetría del problema. Por ejemplo, el segundo coeficiente del virial en una configuración de paralelepípedos paralelos es

$$B(2, 0, 0) = \frac{1}{V 2! 0! 0!} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{12}(2, 0, 0) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_2 f_{12}(2, 0, 0); \quad (1.91)$$

$f_{12}$  es cero excepto en el rango  $[-L, L]$  en la dirección  $x$  y  $[-\sigma, \sigma]$  en las otras direcciones. En estos intervalos su valor es  $-1$ , por lo que  $B(2, 0, 0) = -4L\sigma^2$ . En el caso de paralelepípedos perpendiculares tenemos

$$\begin{aligned} B(1, 1, 0) &= \frac{1}{V 1! 1! 0!} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{12}(1, 1, 0) = \int_{-\frac{L+\sigma}{2}}^{\frac{L+\sigma}{2}} dx_2 \int_{-\frac{L+\sigma}{2}}^{\frac{L+\sigma}{2}} dy_2 \int_{-\sigma}^{\sigma} dz_2 (-1) \\ &= -2\sigma(L + \sigma)^2. \end{aligned} \quad (1.92)$$

Cuando las varillas son largas y finas

$$B(1, 1, 0) \sim -2L^2 D \left(1 + 2\frac{D}{L}\right), \quad (1.93)$$

$$B(2, 0, 0) \sim -4L^2 D \left(\frac{D}{L}\right). \quad (1.94)$$

Para simplificar los cálculos Zwanzig despreció los términos de orden  $D/L$  en el límite  $L \rightarrow \infty$ ,  $D \rightarrow 0$  y  $L^2 D = \text{const}$ , reduciendo considerablemente el número de coeficientes. Pudo demostrar, además, que sólo los coeficientes del tipo  $B(m, n, 0)$ ,  $B(0, m, n)$  y  $B(m, 0, n)$  sobreviven, y que, por razones de simetría, son iguales entre sí. Si se elige el eje  $z$  como la dirección del director, por simetría tenemos:  $x_1 = x$ ,  $x_2 = x$ ,  $x_3 = 1 - 2x$ . La ecuación (1.87) queda finalmente:

$$-\frac{\beta \varphi_N}{N} = \sum_{m,n=0}^{\infty} B(m, n, 0) \rho^{m+n-1} [x^{m+n} + x^m (1 - 2x)^n + x^n (1 - 2x)^m]. \quad (1.95)$$

La fracción molar  $x$  se determina mediante la condición  $\frac{\partial N^{-1} \log t}{\partial x} = 0$ , o sea,

$$2 \log \left( \frac{x}{1-2x} \right) = \frac{\partial(-\beta\varphi_N/N)}{\partial x}. \quad (1.96)$$

La solución  $x = 1/3$ , que corresponde a la fase isótropa, siempre verifica esta ecuación y corresponde al fluido isótropo.

Zwanzig incluyó en el modelo los siete primeros coeficientes del virial, y, aunque la naturaleza de la fase anisótropa es muy sensible a la aproximación que se haga, obtuvo que por encima de cierta densidad crítica la ecuación (1.96) tiene dos soluciones, una correspondiente a la fase isótropa y otra a la fase nemática; además la transición es de primer orden. Un análisis de Padé del modelo [139] demostró que cuando el número de términos en el desarrollo del virial es grande la transición es poco sensible al número de términos que se incluyan.

### 1.3 Sistemas coloidales

Se entiende por suspensión coloidal una dispersión de partículas microscópicas en un líquido. Las partículas de tamaño significativamente más grande que las moléculas de disolvente pueden ser llamadas coloidales si tienen una dimensión típica  $R$  suficientemente pequeña como para experimentar movimiento browniano. Las dimensiones típicas de dichas partículas se encuentran en el rango de un nanometro a un micrometro. Ejemplos de sistemas coloidales son las suspensiones de virus, proteínas y vesículas formadas por moléculas surfactantes. El estudio de estos sistemas tiene un gran interés ya que los coloides son frecuentes en sistemas biológicos; muchos productos industriales son suspensiones coloidales (por ejemplo las pinturas, tintes, esmaltes, cosméticos y detergentes), y también lo son muchos tipos de comidas. Son también muy útiles para el estudio detallado de problemas fundamentales de la mecánica estadística, como el fenómeno de cristalización, siendo una especie de laboratorio de los modelos teóricos de fluidos.

En todos los tratamientos teóricos de las propiedades de equilibrio se utiliza el punto de vista "coarse-grained", en el cual el medio líquido o disolvente de la suspensión es tratado como un medio continuo e inerte caracterizado por propiedades macroscópicas, como la densidad y la constante dieléctrica [170]. Se puede obtener un potencial de fuerza media o potencial efectivo  $U(\mathbf{r})$  entre partículas coloidales. Entonces, las propiedades termodinámicas son formalmente las mismas que las de los átomos con un potencial interatómico definido. La mecánica estadística, combinada con las teorías desarrolladas para líquidos simples y sólidos clásicos, pueden ser usadas para el cálculo de los diagramas de fases y la estructura de la suspensión coloidal. Por ejemplo, una suspensión monodispersa (la distribución en tamaños de las partículas coloidales está caracterizada por ser unimodal y de anchura prácticamente cero) exhibe fases fluidas (como gases y líquidos) y cristalinas, en analogía con las sustancias atómicas como el argón. Una suspensión de partículas de tipo varillas puede presentar transiciones orientacionales como la isótropo-nemático a altas densidades, en analogía con los cristales líquidos.



La comparación entre un sistema atómico y otro coloidal pasa entonces a través de un escalamiento. Aplicando la fórmula para estimar el tiempo de difusión de una partícula (ya sea atómica o coloidal) a una distancia igual a su tamaño característico,  $\tau_R = \beta\pi\eta R^3$  ( $\eta$  es el coeficiente de viscosidad), obtenemos para un sistema atómico un valor del orden de un picosegundo y para coloides de un segundo. La energía por unidad de volumen de un cristal se puede estimar como  $E \approx NK_B T/R^3$ , que aplicándola a un sistema atómico nos da un valor del orden de  $10^9 Nm^{-2}$ , mientras que para el sistema coloidal es del orden de  $10^{-2} Nm^{-2}$ . Por tanto los cristales coloidales son sólidos muy débiles, que necesitan tiempos de escala macroscópica para cristalizar o fundirse, lo cual permite un estudio detallado de la cinética de la cristalización.

### 1.3.1 Interacción entre partículas coloidales

Cuando los dipolos de dos átomos cercanos separados una distancia  $r$  fluctúan generan una fuerza de dispersión conocida como fuerza de van der Waals, que decrece como  $r^{-6}$ . Sumando sobre todos los pares de átomos en dos partículas esféricas de radio  $R$  dicho potencial de interacción, se obtiene

$$U_A(r) = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \log \left( 1 - \frac{4R^2}{r^2} \right) \right], \quad (1.97)$$

donde  $A$  es una constante que depende de la constante dieléctrica y los índices de refracción de las partículas que forman el coloide y el disolvente. La forma asintótica de este potencial a largas distancias es  $U_A \sim -r^{-6}$ , y a muy cortas de  $U_A \sim -(A/12)R/(r-2R)$ ; por tanto las partículas tienden a colapsar, fenómeno conocido como floculación. Es necesario entonces un mecanismo estabilizador. Normalmente se utilizan dos tipos de mecanismos. El primero, llamado estabilización por carga, consiste en dotar a la superficie de las partículas coloidales de grupos ionizables de carga total  $Ze$  (macroiones); si el disolvente es un electrolito se crea una doble capa a partir de los iones del disolvente de signo contrario a los macroiones. Esta doble capa es la que convierte la interacción en repulsiva. El tipo de potencial generado es de la forma,

$$U_C(r) = \frac{q_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} \exp(-\kappa r), \quad (1.98)$$

donde  $q_0$  es la carga del macroión,  $\epsilon_0$  y  $\epsilon$  las constantes dieléctricas del vacío y del disolvente, respectivamente, y  $\kappa^{-1}$  es la longitud de apantallamiento, que mide la longitud de la doble capa y depende de la densidad  $\rho_j$  y la carga  $q_j$  de los iones del electrolito según la ecuación

$$\kappa = \frac{\beta}{\epsilon\epsilon_0} \sum_j \rho_j q_j^2. \quad (1.99)$$

Sumando el potencial  $U_A$  y  $U_C$  se obtiene el conocido potencial de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), que tiene la forma esquematizada en la figura 1.9.

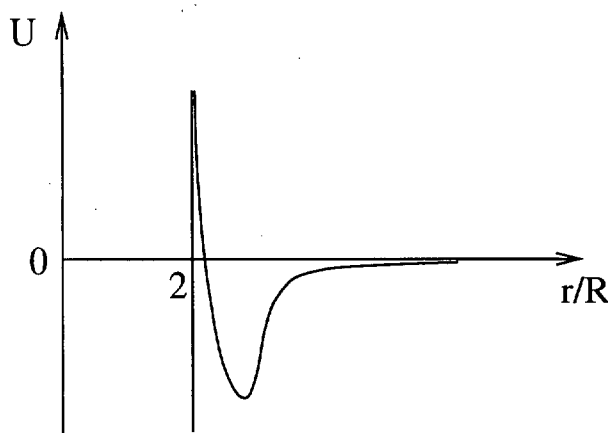


Figura 1.9: Esquematización del potencial DLVO.

El segundo método para estabilizar el sistema coloidal consiste en revestir las partículas coloidales con capas de polímeros flexibles. El acercamiento de dos de estas partículas causa una compresión de dichas capas al interpenetrarse, generando una fuerte repulsión de origen entrópico. En un disolvente en el que las atracciones de van der Waals sean despreciables (eligiendo el disolvente de tal forma que su constante dieléctrica sea pequeña); el potencial efectivo puede ser aproximado al de una esfera dura con una región atractiva de alcance muy corto, lo que da lugar a un sistema de esferas adhesivas.

La adición de polímeros a la suspensión que no son adsorbidos sobre las partículas coloidales induce una atracción efectiva entre éstas debida al efecto de depleción. Las moléculas de polímero y las partículas coloidales son mutuamente impenetrables, por lo que el centro de masa de una molécula de radio  $r_g$  está excluido de una región de anchura  $r_g$  fuera de la superficie de cada partícula (región de depleción). Si las regiones de depleción de dos partículas solapan se crea una descompensación de presión osmótica que tiende a juntar las partículas. Este potencial puede ser expresado como

$$U_{\text{dep}} = \begin{cases} +\infty, & r \leq \sigma, \\ -\Pi_p V_{\text{sol}}, & \sigma < r < \sigma + 2r_g, \\ 0, & r > \sigma + 2r_g, \end{cases} \quad (1.100)$$

donde  $\Pi_p$  es la presión osmótica del polímero,  $V_{\text{sol}}$  es el volumen de solapamiento de las regiones de depleción y  $\sigma$  es el diámetro de la partícula coloidal. La expresión para  $V_{\text{sol}}$  es

$$V_{\text{sol}} = \left[ 1 - \frac{3r}{2\sigma(1+\xi)} + \frac{1}{2} \left( \frac{r}{\sigma(1+\xi)} \right)^3 \right] \frac{\pi}{6} \sigma^3 (1+\xi)^3, \quad (1.101)$$

donde  $\xi = r_g/R$ . El alcance del potencial está determinado por el peso molecular del polímero y la profundidad del pozo atractivo por su concentración.

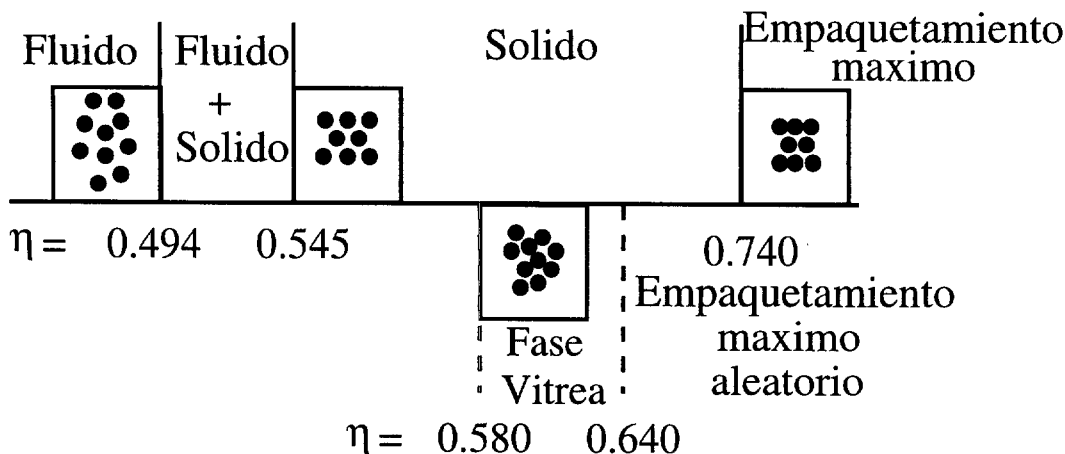


Figura 1.10: Transiciones de fases para un sistema de esferas duras.

### 1.3.2 Diagrama de fases de esferas duras

En una colección de objetos duros la única contribución a la energía interna es la energía cinética, la cual es estrictamente proporcional a la temperatura. La energía libre de Helmholtz es entonces  $\mathcal{F} = T(\text{const} - S)$ , y la temperatura aparece meramente como un factor de proporcionalidad, por lo que las transiciones de fases en estos sistemas son inducidos por efectos puramente entrópicos. Para el caso de esferas duras las transiciones gobernadas por el aumento de la densidad del sistema están esquematizadas en la figura 1.10.

Están bien definidas la siguientes regiones:

- Por debajo de la fracción de empaquetamiento  $\eta_F = 0.494$  la fase más estable es un fluido (el ordenamiento de los centros de masas es de corto alcance con difusión a largo alcance).
- Por encima de  $\eta_C = 0.545$  la fase estable es un cristal.
- Entre  $\eta_F$  y  $\eta_C$  el sistema es metastable y tiende a separarse en dos fases, una fluida y otra cristalina.
- Cuando  $\eta > \eta_V = 0.580$  no se encuentra cristalización homogénea a partir de un fluido de esferas duras, debido a una transición dinámica vítrea que consiste en que las partículas, al estar altamente confinadas en cajas determinadas por sus primeros vecinos, no tienen la suficiente libertad de movimiento para formar núcleos cristalinos, ya que la difusión a distancias largas requiere una redistribución significativa de las partículas. El resultado es que, aunque el estado de equilibrio sea la fase cristalina, el sistema se encuentra atrapado durante tiempos larguísimos en una fase desordenada de alta densidad (fase vítrea).
- Para  $\eta > \eta_R = 0.64$ , partiendo de un fluido metastable inicialmente crecen por nucleación homogénea cristales de esferas duras completamente empa-



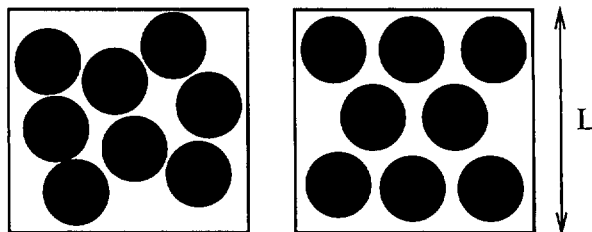


Figura 1.11: A una misma densidad se esquematizan dos configuraciones, la primera corresponde a una fase vítrea y la segunda a un sólido

quetados, pero con un alto grado de azar en la secuencia de apilamiento de los planos ordenados (con estructura triangular o hexagonal), lo que se denomina en la literatura “random close-packing”.

La transición al sólido es inducida por una competición entre la entropía configuracional  $S_{\text{conf}}$  (que tiende a maximizarse cuando los centros de masas se distribuyen aleatoriamente) y la entropía de volumen libre  $S_{\text{vl}}$  (que tiende a maximizarse cuanto mayor sea el volumen por partícula del sistema). En la figura 1.11 se esquematiza una configuración con alta entropía configuracional y baja entropía de volumen libre (donde los discos están atrapados por sus vecinos) y otra en la que se invierten las magnitudes entrópicas (existe libertad de movimiento local para cada partícula) a una misma densidad. La cristalización ocurre a una densidad a la cual el decrecimiento de  $S_{\text{conf}}$  es compensado por el crecimiento de  $S_{\text{vl}}$ , lo cual ocurre a  $\eta_C = 0.545$  para esferas duras en tres dimensiones.

### 1.3.3 Mezclas

En una mezcla binaria de dos especies de tamaños característicos  $R_1$  y  $R_2$ , como es por ejemplo una mezcla de dos tipos de partículas coloidales con potenciales de interacción del tipo esfera dura, los parámetros fundamentales que determinan el comportamiento de la mezcla son las fracciones de empaquetamiento de ambas especies,  $\eta_1$  y  $\eta_2$ , y la relación de tamaños,  $\xi = R_2/R_1$ . El tratamiento teórico original según la aproximación de Percus-Yevick para mezclas de esferas duras predice la estabilidad de la mezcla frente a su segregación en dos fases fluidas para cualquier valor de  $\xi$  [75]; sin embargo el fenómeno de segregación en el que una de las fases solidifica no se tuvo en cuenta. Las primeras observaciones experimentales de mezclas de dimensiones comparables ( $\xi = 0.5$ ) fueron las gemas de ópalo [29, 140], en las cuales se encontraron estructuras cristalinas formadas por dos especies de partículas ( $R_1 = 181$  nm,  $R_2 = 105$  nm,  $\xi = 0.58$ ). En este sistema fueron observadas dos tipos de estructuras o superredes: la estructura  $AB_2$ , que es un agrupamiento hexagonal de las partículas grandes con capas de partículas pequeñas que las interpenetran, y la estructura  $AB_{13}$ , que está compuesta de una red cúbica simple de partículas grandes cuyas celdas contienen trece partículas pequeñas. En experimentos con mezclas coloidales de esferas duras con un valor dado de  $\xi$  en un rango

de densidades  $0.5 < \eta_1 + \eta_2 < 0.55$  fueron encontradas ambas estructuras cristalinas [3, 4].

Los primeros estudios teóricos de mezclas altamente asimétricas fueron hechos por Biben y Hansen [9]. Estos autores sustituyeron la ecuación de cierre de Percus-Yevick por la de Rogers-Young, que es termodinámicamente más consistente, y resolviendo la ecuación de Orstein-Zernike encontraron una fuerte evidencia de segregación fluido-fluido cuando  $\xi < 0.2$ , aunque de nuevo se ignoró la posibilidad de formación de un sólido. Lekkerkerker y Stroobants atacaron el problema desde el punto de vista de la interacción de depleción [78], donde los polímeros fueron sustituidos por partículas coloidales. Usando el potencial efectivo generado por la depleción calcularon la inestabilidad espinodal fluido-fluido para  $\xi = 0.1$  y comentaron que la binodal asociada a esta espinodal puede ser metastable con respecto a la transición fluido-sólido. Esta misma aproximación fue extendida por Poon y Warren [117] para predecir separación fluido-sólido en la mezcla binaria con  $\xi = 0.14$ . Cálculos con el funcional de la densidad hechos por Rosenfeld [133] muestran una inestabilidad espinodal para  $\xi \leq 0.25$ . En experimentos llevados a cabo en sistemas coloidales [169], en concreto para una mezcla de partículas de sílice estabilizadas estéricamente, con un valor de  $\xi = 1/6$ , se observó segregación entre una fase densa y otra diluida, aunque no se supo discernir la naturaleza de la fase densa. Experimentos más recientes [56, 61] parecen indicar que la fase densa es un sólido. La adición de suficiente cantidad de polímero no adsorbido a una suspensión coloidal fuerza la segregación [77], fenómeno que se puede aprovechar en la purificación de virus o la cristalización de proteínas.

### 1.3.4 Modelo simple de un sistema coloidal

Un sistema coloidal se puede modelar con una interacción efectiva entre las partículas coloidales determinada por el potencial de la ecuación (1.100). Mediante la teoría de perturbaciones cuya formulación hemos resumido en la sección 1.2, el potencial de interacción se puede separar en una parte de referencia  $U_0(r)$ , correspondiente a un fluido de esferas duras, y una perturbación  $U_{\text{dep}}(r)$ , que es el potencial de depleción definido en (1.100). En la teoría más simple [41] se considera que el polímero forma un gas perfecto cuya presión osmótica viene dada por  $\Pi_p = n_p^* k_B T$ , donde  $n_p^* = N_p/V_{\text{libre}}$  y  $V_{\text{libre}}$  es la porción del volumen total accesible al gas ideal de las partículas poliméricas  $V_{\text{libre}} = \alpha V$ . Según la aproximación de la partícula escalada [125, 73]

$$\alpha = (1 - \eta) \exp[-(Ay + By^2 + Cy^3)], \quad y = \frac{\eta}{1 - \eta}, \quad (1.102)$$

$$A = 3\xi + 3\xi^2 + \xi^3, \quad B = \frac{9}{2}\xi^2 + 3\xi^3, \quad C = 3\xi^3, \quad (1.103)$$

donde  $\eta$  es la fracción de empaquetamiento de las partículas coloidales y  $n_p^*$  es la densidad de las moléculas de polímero en el reservorio en equilibrio osmótico con el sistema a potencial químico constante  $\beta\mu_p = \log(n_p^* \Lambda_p^3)$ . Usando la aproximación de campo medio la energía libre tiene dos contribuciones:  $\mathcal{F} = \mathcal{F}_{\text{HS}}(N_{\text{HS}}, V) + \mathcal{F}_p(N_p, V_{\text{libre}})$ , la energía libre de  $N_{\text{HS}}$  esferas duras en un volumen  $V$  y la energía libre de un gas perfecto de  $N_p$

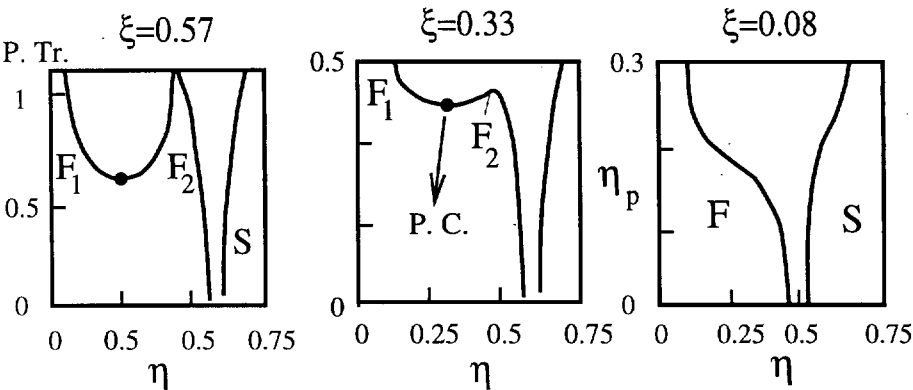


Figura 1.12: Diagrama de fases de una mezcla coloide-polímero para diferentes valores de la relación de tamaños  $\xi$ .

$R$ (nm)	Polímero	$10^{-6}$ Mw	$r_g$ (nm)	$\xi$
217	A	0.39	18 (19°C)	0.08
228	B	2.85	54 (23°C)	0.24
228	C	14.4	130 (23°C)	0.57

Tabla 1.1: Resultados de experimentos en sistemas mezcla coloide-polímero para tres tipos de polímeros, según la referencia [119, 120].

moléculas poliméricas confinadas en el volumen libre  $V_{\text{libre}}$  dejado por las esferas duras. Minimizando la energía libre de la mezcla con respecto a los parámetros del modelo se encontró que a altas densidades se segrega una fase coloidal densa en la cual se solapan las zonas de depleción de las partículas individuales, aumentando así el volumen accesible a las moléculas del polímero. Según este modelo tan simple se encuentran los diagramas de fases representados en la figura 1.12, donde el parámetro que se varía es  $\xi$ . Para tamaños del polímero y de las partículas coloidales comparables se obtiene un diagrama de fases típico de fluidos simples, con la presencia de un punto crítico y un punto triple, pero a medida que se disminuye  $\xi$  se va perdiendo la estabilidad de una de las fases fluidas hasta que llega a desaparecer el punto crítico, quedando sólo la coexistencia fluido-sólido. Simulaciones y trabajos teóricos [10, 163] demuestran que una vez que desaparece el punto crítico en la región del fluido puede aparecer en la del sólido una transición sólido denso-sólido expandido en la que no hay ruptura de simetría.

Para comprobar la veracidad de este modelo tan simple se realizaron experimentos en un sistema coloide-polímero [119, 120]. En la tabla 1.1 se clasifican los polímeros utilizados según su peso molecular en A, B y C. Los resultados obtenidos son los siguientes:

- Para concentraciones de polímeros suficientemente bajas las muestras con fracción de empaquetamiento total  $\eta < 0.494$  se mantienen en la fase fluida.
- En muestras con alta concentración del polímero A se observa coexistencia fluido-sólido.

- Si se aumenta aún más la concentración de A no se observa cristalización, sino fases metastables del tipo “gel”.
- En muestras con alta concentración de B se observa coexistencia trifásica (se forma un menisco separador de dos fases amorfas de diferentes densidades, además de un precipitado cristalino).
- En muestras donde la concentración de C es alta se observa un comportamiento similar al anterior.

## 1.4 Termodinámica de interfases

En esta sección se definirán las magnitudes termodinámicas esenciales para el estudio de una interfase entre dos fases de volumen, que se definen en términos de excesos sobre las magnitudes de las fases de volumen. Para ello es necesario introducir la denominada superficie divisora de Gibbs, que separa las fases de volumen  $\alpha$  y  $\beta$ . Aunque la posición de esta superficie no está unívocamente definida, la termodinámica se puede construir independientemente de la elección que se haga de su posición. El volumen total del sistema es, entonces,  $V = V^\alpha + V^\beta$ . Las variables termodinámicas extensivas (como el número de partículas de cada una de las especies en ambas fases,  $N_i^\alpha$  y  $N_i^\beta$  (donde  $i = 1, \dots, c$ , siendo  $c$  el número de especies presentes en el sistema), y las energías internas de ambas fases,  $U^\alpha$  y  $U^\beta$ , se pueden expresar a través del producto de magnitudes intensivas (densidades volumétricas de dichas funciones) por el volumen:

$$N_i^{\alpha,\beta} = \rho_i^{\alpha,\beta} V^{\alpha,\beta}, \quad U^{\alpha,\beta} = \Phi^{\alpha,\beta} V^{\alpha,\beta}. \quad (1.104)$$

Se definen el número de partículas de la interfase para cada especie  $N_i^s$  como la diferencia entre el número total  $N_i$  y la suma  $N_i^\alpha + N_i^\beta$ . De la misma forma se define el exceso de energía interna de la interfase  $U^s$ . Es decir

$$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^s, \quad (1.105)$$

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^s. \quad (1.106)$$

$N_i^s$  puede ser un número positivo o negativo dependiendo de la posición de la interfase. La energía libre de Helmholtz del sistema es

$$\mathcal{F} = -pV + \gamma A + \mu N, \quad (1.107)$$

donde  $p$  es la presión,  $\gamma$  la tensión superficial de la interfase,  $A$  su área (por tanto el producto  $\gamma A$  es el trabajo requerido para crear una interfase de área  $A$ ),  $\mu$  es un vector cuyas componentes son los potenciales químicos de las  $c$  especies presentes en el sistema y  $N$  otro cuyas componentes son los números de partículas de cada especie presentes en el sistema. Para cada una de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  tenemos

$$\mathcal{F}^\alpha = -pV^\alpha + \mu N^\alpha, \quad \mathcal{F}^\beta = -pV^\beta + \mu N^\beta. \quad (1.108)$$

Teniendo en cuenta que  $\mathcal{F} = \mathcal{F}^\alpha + \mathcal{F}^\beta + \mathcal{F}^s$  obtenemos

$$\mathcal{F}^s = \gamma A + \mu N^s. \quad (1.109)$$

Eligiendo la posición de la superficie divisora de tal forma que  $\mu N^s = 0$  llegamos a  $\gamma = \mathcal{F}^s/A$ ; o sea, la tensión superficial no es más que el exceso de energía libre de superficie por unidad de área.

El potencial macrocanónico del sistema es  $\Omega = -pV + \gamma A$ , y para cada fase por separado  $\Omega^\alpha = -pV^\alpha$  y  $\Omega^\beta = -pV^\beta$ , por lo que utilizando  $\Omega = \Omega^\alpha + \Omega^\beta + \Omega^s$  obtenemos, independientemente de la posición de la interfase, la definición de la tensión superficial a través del exceso del potencial macrocanónico por unidad de área:  $\gamma = \Omega^s/A$ . Esta expresión es la que se utiliza para el cálculo de la tensión superficial en los modelos que parten del conocimiento de las interacciones interpartículas para construir el funcional de la densidad macrocanónico  $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ , como veremos en los capítulos 3 y 4. Definiendo de forma genérica las siguientes densidades superficiales:

$$\Gamma = \frac{N^s}{A}, \quad \Phi^s = \frac{U^s}{A}, \quad \phi^s = \frac{\mathcal{F}^s}{A}, \quad \eta^s = \frac{S^s}{A} \quad (1.110)$$

y teniendo en cuenta además la definición diferencial de la energía libre de Helmholtz y del potencial macrocanónico

$$d\mathcal{F}^{\alpha,\beta} = -S^{\alpha,\beta}dT - pdV^{\alpha,\beta} + \mu dN^{\alpha,\beta}, \quad (1.111)$$

$$d\Omega^{\alpha,\beta} = -S^{\alpha,\beta}dT - pdV^{\alpha,\beta} - N^{\alpha,\beta}d\mu, \quad (1.112)$$

obtenemos

$$d\mathcal{F}^s = -S^s dT + \gamma A + \mu dN^s, \quad (1.113)$$

$$d\Omega^s = -S^s dT + \gamma dA - N^s d\mu. \quad (1.114)$$

Sustrayendo estas ecuaciones de aquellas que se obtienen diferenciando (1.107) y (1.108) obtenemos

$$S^s dT + A d\gamma + N^s d\mu = 0. \quad (1.115)$$

Dividiendo la ecuación anterior por  $A$  y utilizando las definiciones (1.110) llegamos a la ecuación de absorción de Gibbs

$$d\gamma + \eta^s dT + \Gamma d\mu = 0. \quad (1.116)$$

Se puede demostrar que el producto  $\Gamma d\mu$  es invariante frente al cambio de posición de la superficie que separa ambas fases.

De la ecuación (1.116) y eligiendo las condiciones de coexistencia (igualdad de potenciales químicos para cualquier valor de  $T$ , es decir,  $\Gamma d\mu = 0$ ) obtenemos

$$\eta^s = -\frac{d\gamma}{dT}. \quad (1.117)$$

Esta ecuación relaciona la variación de la tensión superficial con la temperatura con el exceso de entropía de superficie por unidad de área. Como este último es una medida del orden inducido en la interfase, se puede tener conocimiento de éste experimentalmente a través del estudio de la dependencia de  $\gamma$  con  $T$ . Cuando la interfase es entre dos fases líquido-cristalinas el orden orientacional de superficie es entonces accesible a las medidas experimentales. En el capítulo 4 será utilizada la ecuación (1.117) para el estudio del comportamiento anómalo de la tensión superficial con la temperatura que se observa en los cristales líquidos nemáticos.

### 1.4.1 Fenómenos interfaciales

Debido a la inhomogeneidad producida por la presencia de una interfase es conveniente definir una densidad local de energía libre  $\psi(\rho(z)) = \partial\mathcal{F}/\partial V$ . En caso de que el perfil de densidad muy lejos de la interfase sea el de las fases de volumen en coexistencia,  $\rho(z) = \rho^{\alpha,\beta}$ , podemos definir la densidad local del exceso de energía debido a las inhomogeneidades producidas por la presencia de la interfase:

$$\Psi(\rho(z)) = \psi(\rho(z)) - \psi(\rho^{\alpha,\beta}) = \psi(\rho(z)) - \psi^{\alpha,\beta}. \quad (1.118)$$

La absorción se puede definir a través del perfil de densidad como

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} [\rho(z) - \rho^{\alpha,\beta}] dz. \quad (1.119)$$

De la definición de tensión superficial como la densidad superficial del exceso de energía libre bajo la condición  $\Gamma = 0$ , obtenemos

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\rho(z)) dz. \quad (1.120)$$

La forma de la función  $\Psi(\rho)$  como función de la densidad está representada en la figura 1.13. Para calcular la coexistencia (igualdad de potenciales químicos e igualdad de presiones entre ambas fases) se utiliza el método de la doble tangente. Los puntos de tangencia común dan las densidades de volumen de las fases en coexistencia  $\rho^\alpha$  y  $\rho^\beta$ . La distancia de la curva  $\Psi(\rho, T)$  a la doble tangente es también una función de la densidad y la temperatura que llamaremos  $-W(\rho, T)$ , y tiene la forma representada en la figura 1.13 (no es más que el exceso de presión con el signo cambiado  $-W(\rho) = p - \mu\rho + \psi(\rho, T)$ ).

Sabiendo que la ecuación de la tangente es  $\Psi^* = m(\rho(z) - \rho^\alpha) + \Psi(\rho^\alpha)$  y teniendo en cuenta que  $\Gamma = 0$  obtenemos

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \{\psi(\rho(z), T) - \psi^{\alpha,\beta}\} dz = \int_{-\infty}^{+\infty} -W(\rho(z), T) dz. \quad (1.121)$$

Se puede demostrar que esta integral es independiente de la elección de la posición de la superficie divisora.

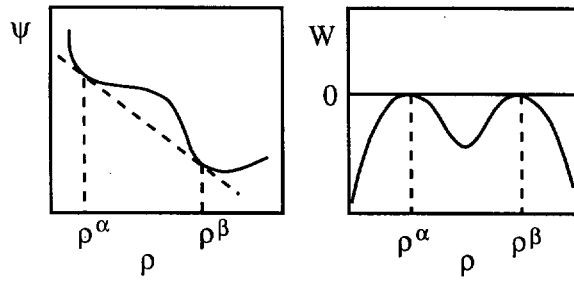


Figura 1.13: Densidad de energía libre local frente a densidad (figura izquierda). Se muestra la construcción de la doble tangente que determina la coexistencia entre dos fases de volumen. En la figura derecha se muestra  $W = \psi + \mu\rho - p$  en función de la densidad. En este caso la igualdad a cero de  $W$  determina la coexistencia.

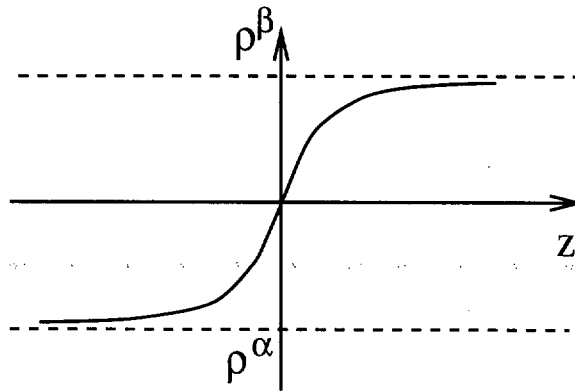


Figura 1.14: Perfil de densidad típico para el modelo de van der Waals.

En la versión más simple de la teoría de van der Waals [168] se corrige la dependencia local de  $\Psi$  en la densidad con un término proporcional al cuadrado del gradiente de la densidad, es decir,

$$\Psi(z) = -W(\rho(z)) + \frac{1}{2}m\nabla\rho(z)^2. \quad (1.122)$$

El primer término  $W(\rho(z))$  es el de la aproximación de densidad local y favorece una interfase de anchura cero (la función escalón entre las densidades  $\rho^\alpha$  y  $\rho^\beta$ ). El segundo término (cuadrático en el gradiente) favorece una interfase de anchura infinita. Si  $m$  no depende de  $\rho$  el perfil de densidad que minimiza  $\gamma$  puede ser obtenido por analogía con la dinámica de una partícula en una dimensión, siendo  $\rho$  la posición,  $z$  el tiempo,  $W(\rho)$  la energía potencial y  $\gamma$  la acción. La energía total de la partícula es  $W(\rho^\alpha) = W(\rho^\beta) = 0$ , así que la partícula tarda un tiempo infinito en llegar a  $\rho^\alpha$  o  $\rho^\beta$ . El perfil de densidad típico de este modelo es el dibujado en la figura 1.14.

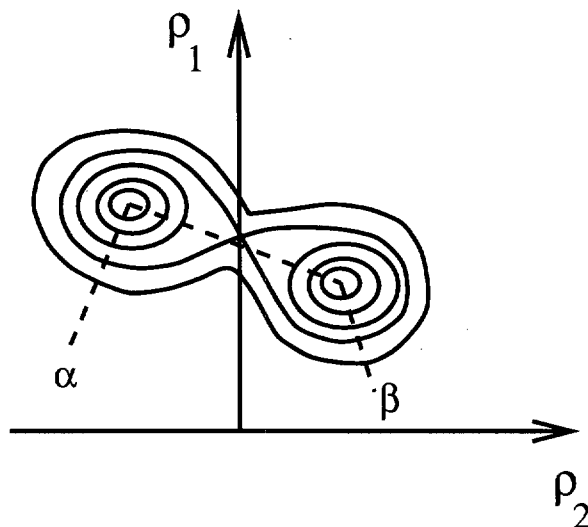


Figura 1.15: Curvas de nivel de la ecuación  $W = 0$ .

La ecuación de Euler-Lagrange que se obtiene de minimizar la ecuación (1.121) es

$$m \frac{d^2 \rho}{dz^2} = -\frac{dW(\rho)}{d\rho} = M(\rho) - \mu \equiv F(\rho), \quad M(\rho) = \left. \frac{\partial \psi(\rho, T)}{\partial \rho} \right|_T. \quad (1.123)$$

La primera integral de esta ecuación es

$$W(\rho) + \frac{1}{2} m \nabla \rho(z)^2 = 0. \quad (1.124)$$

Resolviendo esta ecuación se encuentra el perfil de densidad

$$z = \left( \frac{m}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \int [-W(\rho)]^{-\frac{1}{2}} d\rho. \quad (1.125)$$

La tensión superficial puede calcularse como

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} m \nabla \rho(z)^2 dz = -2 \int_{-\infty}^{+\infty} W(\rho(z)) dz = \int_{\rho^\alpha}^{\rho^\beta} [-2mW(\rho)]^{\frac{1}{2}} d\rho. \quad (1.126)$$

Esta ecuación es muy útil para el cálculo de la tensión superficial ya que no hay que conocer la dependencia de  $\rho$  en  $z$  para obtener el resultado final.

La extensión del modelo para el estudio de una interfase con más de un componente es trivial. En el caso de ser dos,  $W$  es una función de dos densidades  $\rho_1$  y  $\rho_2$ . Las curvas de nivel de la ecuación:  $W(\rho_1, \rho_2) = \text{const}$  están representadas en la figura 1.15.

El problema de la coexistencia se reduce a encontrar los valores de  $\rho_i$  para los cuales se hace cero la función  $W$  (en esos valores  $W$  tiene un máximo):

$$W(\rho_1^\alpha, \rho_2^\alpha) = W(\rho_1^\beta, \rho_2^\beta) = 0. \quad (1.127)$$



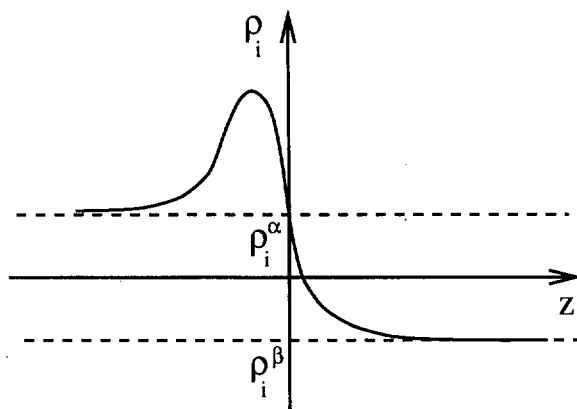


Figura 1.16: Perfil de densidad con absorción positiva.

La extensión de  $\psi(z)$  es ahora:

$$\psi(z) = -W + K = -W(\rho_1, \rho_2) + \sum_{i,j} m_{ij} \nabla \rho_i(z) \nabla \rho_j(z), \quad i, j = 1, 2. \quad (1.128)$$

Si  $m_{11}m_{22} > m_{12}^2$  el problema del cálculo de  $\rho_{1,2}(z)$  es equivalente a encontrar la trayectoria de una partícula en el plano  $\rho_1 - \rho_2$  cuando la energía potencial es  $W(\rho_1, \rho_2)$ . En caso de que se cumpla  $m_{11}m_{22} < m_{12}^2$  o de que  $K$  tenga otra dependencia en las densidades la analogía mecánica se pierde, aunque  $\gamma$  continúa siendo la acción de un sistema dinámico con lagrangiano  $\mathcal{L} = -W + K$ , siendo  $\rho_{1,2}$  las coordenadas generalizadas. Las ecuaciones de Euler-Lagrange son ahora

$$m_{11} \frac{d^2 \rho_1(z)}{dz^2} + m_{12} \frac{d^2 \rho_2(z)}{dz^2} = -\frac{\partial W(\rho_1, \rho_2)}{\partial \rho_1}, \quad (1.129)$$

$$m_{12} \frac{d^2 \rho_1(z)}{dz^2} + m_{22} \frac{d^2 \rho_2(z)}{dz^2} = -\frac{\partial W(\rho_1, \rho_2)}{\partial \rho_2}. \quad (1.130)$$

Existe una diferencia cualitativa en el perfil de densidad de sistemas con más de un componente con respecto al unicomponente. Ésta consiste en que dicho perfil puede no ser monótono para al menos uno de los componentes, como se esquematiza en la figura 1.16, existiendo, pues, la posibilidad de una absorción fuertemente positiva o negativa.

### 1.4.2 Equilibrio entre tres fases

En un sistema en el que las condiciones termodinámicas son elegidas de tal forma que tres fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\delta$  se encuentren en coexistencia, una cuestión de suma importancia es, sabiendo que las transiciones entre cualesquiera de estas fases son de primer orden, determinar cómo se distribuye la materia en una región del espacio en que se encuentren estas fases. Una distribución típica es la representada en la figura 1.17. En ella se representan los ángulos (la nomenclatura de éstos coinciden con la de las fases) entre las diferentes interfases, que se suponen localmente planas. La línea trifásica en la que

están en contacto las tres fases es perpendicular a la figura. Por construcción se cumple  $\alpha + \beta + \gamma = 2\pi$ . En equilibrio la fuerza neta sobre cualquier elemento de la línea trifásica es cero. En las direcciones definidas por las interfases  $\alpha\beta$ ,  $\beta\delta$  y  $\alpha\delta$  perpendiculares a la línea trifásica se generan las fuerzas o tensiones superficiales  $\gamma^{\alpha\beta}$ ,  $\gamma^{\beta\delta}$  y  $\gamma^{\alpha\delta}$ . Debido a la condición de equilibrio se cumplirá

$$\gamma^{\alpha\beta} + \gamma^{\beta\delta} \cos \beta + \gamma^{\alpha\delta} \cos \alpha = 0, \quad (1.131)$$

$$\gamma^{\alpha\beta} \cos \beta + \gamma^{\beta\delta} + \gamma^{\alpha\delta} \cos \delta = 0, \quad (1.132)$$

$$\gamma^{\alpha\beta} \cos \alpha + \gamma^{\beta\delta} \cos \delta + \gamma^{\alpha\delta} = 0. \quad (1.133)$$

De la condición de que la suma de los ángulos es  $2\pi$  se deduce que el sistema de ecuaciones anterior no es linealmente independiente, por lo que sólo se pueden determinar las relaciones entre las tensiones superficiales; por ejemplo

$$\frac{\gamma^{\alpha\beta}}{\gamma^{\beta\delta}} = \frac{\sin \delta}{\sin \alpha}, \quad (1.134)$$

o también

$$\cos \beta = \frac{(\gamma^{\alpha\delta})^2 - (\gamma^{\alpha\beta})^2 - (\gamma^{\beta\delta})^2}{2\gamma^{\alpha\beta}\gamma^{\beta\delta}}. \quad (1.135)$$

De las ecuaciones (1.134) y (1.135) se deduce que las magnitudes de las tensiones superficiales y los ángulos de contacto están relacionadas entre sí como los lados de un triángulo con sus respectivos ángulos (triángulo de Newman; véase la figura 1.17). Si la fase  $\delta$  no es deformable (por ejemplo es un sólido rígido) se cumple  $\delta = \pi$ , por lo que existe sólo un ángulo de contacto independiente  $\alpha = \pi - \beta$ . Las ecuaciones (1.132) y (1.133) se reducen a la conocida ecuación de Young

$$\gamma^{\beta\delta} = \gamma^{\alpha\delta} + \gamma^{\alpha\beta} \cos \alpha. \quad (1.136)$$

Además del triángulo de Newman se deducen las relaciones

$$\gamma^{\alpha\beta} < \gamma^{\alpha\delta} + \gamma^{\beta\delta}, \quad \gamma^{\beta\delta} < \gamma^{\alpha\delta} + \gamma^{\alpha\beta}, \quad \gamma^{\alpha\delta} < \gamma^{\alpha\beta} + \gamma^{\beta\delta}. \quad (1.137)$$

Cuando una de las desigualdades se convierte en igualdad el triángulo degenera en una línea (véase la figura 1.17). Suponiendo que  $\gamma^{\alpha\delta}$  es la mayor de todas las tensiones superficiales obtenemos la ley de Antonow ( $\alpha = \delta = \pi$ ,  $\beta = 0$ )

$$\gamma^{\alpha\delta} = \gamma^{\alpha\beta} + \gamma^{\beta\delta}. \quad (1.138)$$

En la figura 1.17 se observa que la fase  $\beta$  se extiende a todo lo largo de la interfase  $\alpha\delta$ . Este fenómeno es conocido como mojado. Se dice que la fase  $\beta$  moja la interfase  $\alpha\delta$ . El coeficiente de extensión ("spreading"),  $S = \gamma^{\alpha\delta} - (\gamma^{\alpha\beta} + \gamma^{\beta\delta})$ , puede cambiar con el estado termodinámico del sistema, como se representa en la figura 1.21, donde  $\mu$  es una variable termodinámica como el potencial químico del sistema en equilibrio. La transición entre el régimen  $s = 0$  y  $s < 0$  fue predicha por Cahn [15] y estudiada experimentalmente por Chan y Moldover [98].

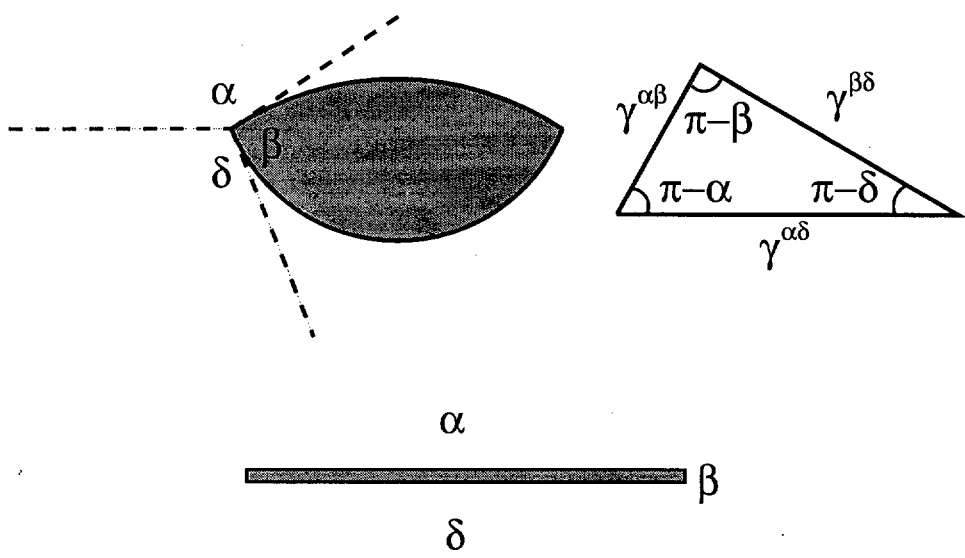


Figura 1.17: Distribución de materia entre tres fases que coexisten. Se representa el triángulo de Newman y la interfase  $\alpha\delta$  mojada por  $\beta$ .

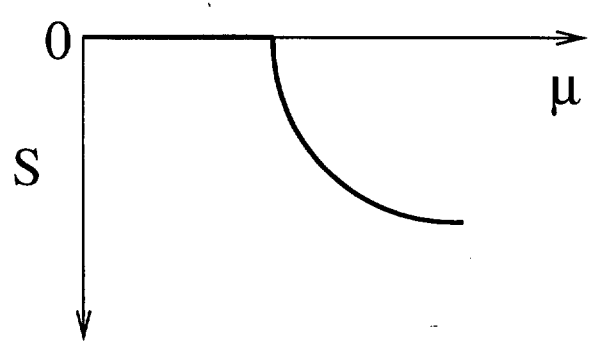


Figura 1.18: Coeficiente de “spreading”,  $S$ , en función de el parámetro termodinámico  $\mu$ .

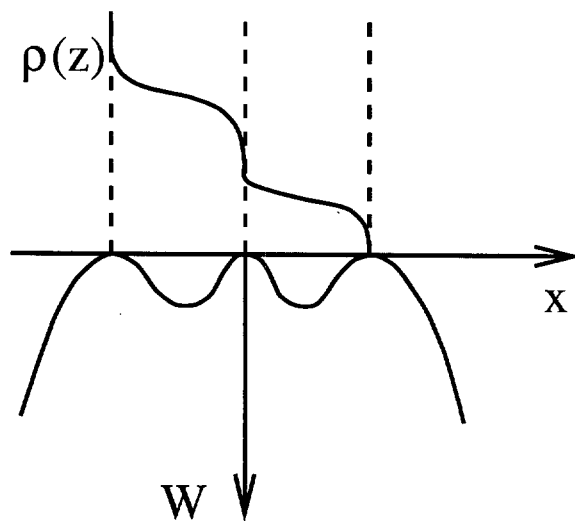


Figura 1.19: Forma de  $W$  que modela la coexistencia trifásica.

### 1.4.3 Modelo de van der Waals para el equilibrio entre tres fases

Siguiendo el modelo definido en la sección anterior  $-W$  es una función de la densidad o variable de composición  $x$  a valores constantes de  $c + 1$  parámetros termodinámicos ( $c$  es el número de componentes del sistema). Según la ley de fases de Gibbs, de éstos sólo hay  $c - p + 2$  independientes ( $p$  es el número de fases presentes en el sistema). Para describir el equilibrio entre tres fases  $W(x)$  debe tener tres máximos iguales; en este caso tenemos que  $p = 3$  y  $c - p + 2 = c - 1$ , por lo que hay  $c - 1$  variables independientes que determinan los valores  $x^\alpha$ ,  $x^\beta$  y  $x^\gamma$  de coexistencia. Las restantes  $c$  densidades dependen de la variable  $x$  a través de la condición de equilibrio, por lo que tenemos una versión unicomponente del modelo. De la forma del potencial  $-W$  (figura 1.19) se deduce, volviendo a la analogía con la partícula en un potencial, que ésta invierte un tiempo infinito en alcanzar los estados  $x^\alpha$ ,  $x^\beta$  y  $x^\delta$  correspondientes a la composición de equilibrio, por lo que en el perfil de composición  $x(z)$  (véase la figura 1.19) la interfase  $\alpha\delta$  incorpora en su estructura de equilibrio una capa macroscópicamente gruesa de la fase de volumen  $\beta$ . Como sabemos, la acción  $\gamma$  es la integral del momento sobre la coordenada  $x$ , que se puede dividir en dos intervalos:

$$\int_{x^\alpha}^{x^\delta} = \int_{x^\alpha}^{x^\beta} + \int_{x^\beta}^{x^\delta}, \quad (1.139)$$

por lo que las tres tensiones superficiales satisfacen la regla de Antonow.

La única forma de evitar el mojado de la interfase  $\alpha\delta$  por  $\beta$  es encontrar algún camino alternativo que sea también un mínimo de  $\gamma$  al ir de  $\alpha$  a  $\delta$ . Cahn [15] llegó a la conclusión de que esto es posible sólo si  $W$  depende de dos variables de composición  $x$  e  $y$  que puedan variar independientemente a través de la interfase. En la figura 1.20 se representa una trayectoria alternativa (que es la trayectoria directa  $\alpha - \delta$ ) a  $\alpha - \beta - \delta$ . La

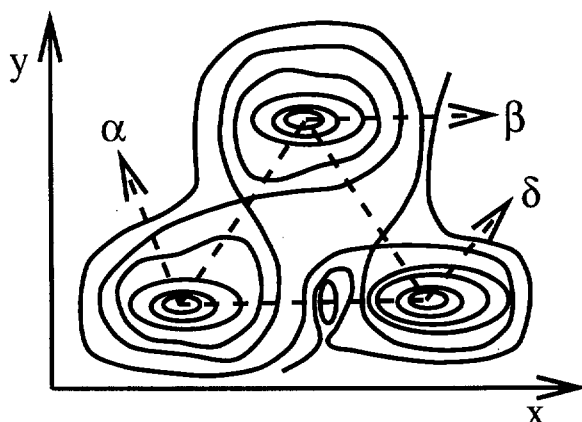


Figura 1.20: Curvas de nivel de  $W$  cuando tiene tres máximos

vía directa sólo puede existir si los puntos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\delta$  no son aproximadamente colineales. La trayectoria de menor acción es la que da la estructura de equilibrio. Si la acción por la vía directa es la de mínima acción se cumple entonces  $\gamma^{\alpha\delta} < \gamma^{\alpha\beta} + \gamma^{\beta\delta}$ , por lo que la longitud definida por la anchura de la interfase en la que la composición sea aproximadamente la de la fase  $\beta$  es microscópica, perdiéndose el mojado por  $\beta$ .

#### 1.4.4 Transiciones de fase en interfaces

La ecuación de Gibbs-Duhem

$$dp = s dT + \rho d\mu \quad (1.140)$$

(donde  $s$  es la entropía por unidad de volumen) especifica cómo varía la presión con las  $c + 1$  variables independientes (la temperatura  $T$  y las  $c$  variables de composición que definen la mezcla de especies). En el equilibrio de fases entre 2 fases estas  $c + 1$  variables no son independientes, sino que sus posibles variaciones están restringidas a la ecuación de Capleyron

$$(\rho^\alpha - \rho^\beta) d\mu + (s^\alpha - s^\beta) dT = 0, \quad (1.141)$$

que no es más que la condición de equilibrio  $p^\alpha(T, \mu) = p^\beta(T, \mu)$ . Si se especifica el conjunto apropiado de  $c + 1$  campos para la coexistencia entre  $\alpha$  y  $\beta$  todavía queda indeterminada la cantidad relativa de ambas fases en el sistema. Por otro lado, esta cantidad depende de factores irrelevantes como la naturaleza de las paredes en que se contiene el sistema. Si entre las  $c + 1$  condiciones está al menos especificada la densidad de una se fuerza la presencia de una interfase que separa  $\alpha$  y  $\beta$ .

En una interfase podemos, en analogía al volumen, tener fases “interfaciales” con transiciones de primer orden entre ellas. Esto ocurre cuando para unos valores de los campos termodinámicos dados la interfase tenga dos estructuras alternativas de igual tensión superficial. Estas estructuras difieren en la composición microscópica de sus

perfiles de densidad y por lo tanto en las cantidades termodinámicas de exceso, como la absorción  $\Gamma$ . La ecuación análoga a la ecuación de Gibbs-Duhem en volumen es

$$d\gamma = - \sum_{i \neq j} \Gamma_{i(j)} d\mu_i, \quad (1.142)$$

donde el análogo a la presión es la tensión superficial y el de la densidad la absorción. La suma en (1.142) es sobre los  $c$  valores de  $i$  que no son iguales a un  $j$  arbitrariamente elegido, siendo  $\Gamma_{i(j)}$  la absorción relativa de  $i$  respecto a  $j$ . Si llamamos a las dos fases superficiales  $\alpha_s$  y  $\beta_s$  tenemos que la condición de equilibrio  $\gamma^{\alpha_s} = \gamma^{\beta_s}$  determina la ecuación análoga a la ecuación de Capleyron:

$$\sum_{i \neq j} [\Gamma_{i(j)}^{\alpha_s} - \Gamma_{i(j)}^{\beta_s}] d\mu_i = 0. \quad (1.143)$$

La condición de equilibrio de las fases de volumen (1.141) ha disminuido el número de variables independientes de  $c + 1$  a  $c$ , y ahora la condición adicional de equilibrio de interfase decrece este número a  $c - 1$ . En analogía con las fases de volumen estas condiciones por sí solas dejan indeterminada la cantidad relativa (en este caso es proporcional al área que cubre cada fase) de estas fases en la superficie. Sólo si al menos una de las  $c$  cantidades es una densidad (una de las  $\Gamma_{i(j)}$  con un valor entre  $\Gamma_{i(j)}^{\alpha_s}$  y  $\Gamma_{i(j)}^{\beta_s}$ ) habrá una cantidad relativa de las dos fases superficiales en la interfase. Cuando dos de estas fases coexisten, ambas están separadas por una interfase de carácter unidimensional de dimensiones macroscópicas, con una tensión de línea positiva.

Por último, siguiendo la analogía con las fases de volumen, en el equilibrio de dos fases interfaciales la variación de algún parámetro termodinámico puede hacer que estas fases se asemejen gradualmente cada vez más, convirtiéndose en idénticas en el punto crítico, que es el límite de la transición de primer orden. La transición de Cahn es un caso particular de este tipo de transiciones. La transición tiene lugar entre una interfase  $\alpha\delta$  no mojada y otra mojada por  $\beta$  o una  $\beta$  incipiente (en el caso de estar  $\beta$  muy cerca de la coexistencia  $\alpha - \delta$ ). En esta transición se observa una discontinuidad de la derivada de la tensión superficial con respecto a la magnitud termodinámica que se varía (por lo que la adsorción es discontinua según la ecuación (1.142), donde la magnitud que se varía es el potencial químico de alguna de las especies), mientras que  $\gamma$  es continua (característico de las transiciones de primer orden).

Cahn supuso en su trabajo [15] la proximidad del punto crítico en la coexistencia  $\beta\delta$  y se refirió a la transición como mojado de la interfase  $\alpha\delta$  por  $\beta$  por cercanía del punto crítico ("critical point wetting"), llegando a la conclusión de que dicha transición es anterior al punto crítico. Su argumento es el siguiente. A medida que nos aproximamos al punto crítico entre las fases  $\beta$  y  $\delta$   $\gamma^{\beta\delta}$  desaparece proporcionalmente a  $|T^c - T|^\mu$ , donde  $\mu$  es el exponente crítico en la tensión superficial, que tiene un valor universal de  $\mu \approx 1.26$ .  $\gamma^{\alpha\beta}$  es la tensión superficial de la interfase  $\alpha\beta$  bajo las condiciones de equilibrio termodinámico y  $\gamma_*^{\alpha\delta}$  es la tensión superficial de la interfase  $\alpha\delta$  cuando en su estructura no hay intercalada capa alguna de la fase  $\beta$  (es el valor de la acción en la trayectoria directa, que puede ser o no la trayectoria de mínima acción). Así que  $\gamma_*^{\alpha\delta}$  puede ser o no la tensión

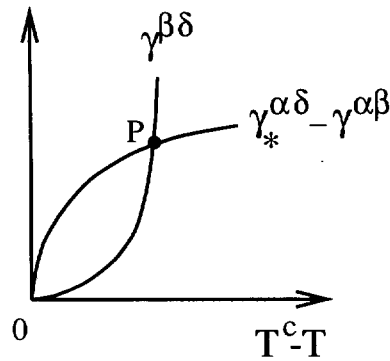


Figura 1.21: Transición de “wetting”.

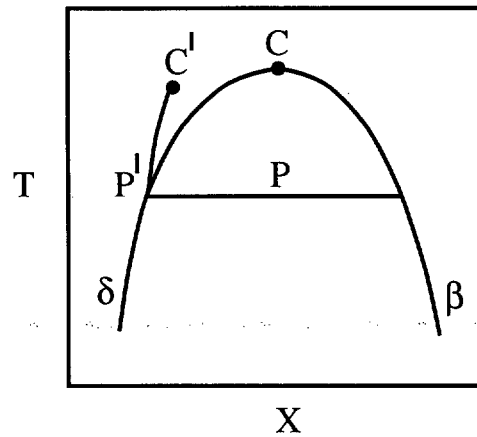


Figura 1.22: Diagrama de fases temperatura–composición que muestra la transición de “wetting” (punto P') y la línea de “prewetting” (línea P'C').

de equilibrio. Cerca del punto crítico, cuando  $\beta$  y  $\delta$  son aproximadamente idénticas, las interfases  $\alpha\beta$  y  $\alpha\delta_*$  (si no hay ninguna capa de  $\beta$ ) son aproximadamente iguales. Cahn supuso que éstas difieren en una cantidad proporcional a la diferencia en la composición de  $\beta$  y  $\delta$ , que a su vez se sabe que desaparece proporcionalmente a  $|T^c - T|^\nu$ , con  $\nu \approx 1/3$ . Por lo tanto, como se observa en la figura 1.18,  $\gamma_*^{\alpha\delta} - \gamma^{\alpha\beta}$  desaparece más lentamente que  $\gamma^{\beta\delta}$  a medida que nos aproximamos al punto crítico, habiendo una intersección entre las dos curvas a una  $T_* < T^c$  después de la cual se cumple  $\gamma_*^{\alpha\delta} - \gamma^{\alpha\beta} < \gamma^{\beta\delta}$  (la interfase no es mojada por  $\beta$ ), mientras que para  $T < T_*$ ,  $\gamma_*^{\alpha\delta} - \gamma^{\alpha\beta} > \gamma^{\beta\delta}$ , o sea que la estructura de equilibrio cumple la ley de Antonow  $\gamma^{\alpha\delta} = \gamma^{\alpha\beta} + \gamma^{\beta\delta}$ , que determina el mojado completo por  $\beta$  de la interfase. El punto  $P$  es el punto de la transición de Cahn.

En la figura 1.22 se observa la curva de coexistencia entre las fases  $\beta$  y  $\delta$  en el plano temperatura-composición; a su vez ambas fases están en coexistencia con una tercera fase  $\alpha$ .  $C$  es el punto crítico y la línea horizontal  $P$  representa la transición de Cahn, por lo que en la región trifásica por encima de  $P$  la interfase  $\alpha\delta$  es mojada por  $\beta$ .

Como hemos explicado anteriormente esta transición tiene lugar incluso en la región bifásica  $\alpha\delta$  cuando  $\beta$  es ligeramente metastable. La curva  $P'C'$  es el conjunto de puntos que determina la frontera de la transición denominada premojado ("prewetting"). En la región entre  $P'C'$  y  $P'C$  la interfase  $\alpha\delta$  contiene una capa incipiente de la fase  $\beta$ , mientras que a la izquierda no. El punto  $C'$  es el punto crítico de esta transición, mientras que a lo largo de la curva  $P'C'$  hay dos estructuras alternativas de igual tensión superficial.



# Capítulo 2

## Funcionales de la densidad para fluidos complejos

### 2.1 Introducción

Los sistemas modelo de discos y esferas duras juegan un papel central en la teoría microscópica de líquidos [46]. Estos modelos, en los que las interacciones entre partículas son generadas por volumen excluido, han sido usados no sólo para describir las propiedades de los fluidos simples, sino también como sistema de referencia en la construcción de modelos de fluidos complejos, como son los cristales líquidos [93], membranas [143], electrolitos [171] y fluidos dipolares [161]. En las últimas dos décadas ha habido un gran avance en el desarrollo de teorías para aproximar la parte de exceso (con respecto al gas ideal) de la energía libre de Helmholtz, de tal forma que pudieran ser utilizadas en el estudio de fluidos inhomogéneos [50, 5]. Fenómenos muy diversos inducen inhomogeneidades en la densidad de partículas. Como ejemplo podemos citar la transición fluido-sólido, la interacción de un fluido con un campo externo, transiciones de fases en fluidos confinados (capilaridad), los fenómenos de “wetting” y “layering” en interfases, etc. Los funcionales clásicos se suelen construir a partir del conocimiento de la termodinámica (ecuación de estado y energía libre) y de la estructura (función de correlación directa) de la fase uniforme, mediante la evaluación de la energía por partícula en una densidad “suavizada” que contiene la información estructural del fluido. A su vez, estos funcionales introducen el carácter geométrico de la interacción a través del volumen excluido entre dos moléculas. En la sección 2.2 se describe uno de estos funcionales (conocido como aproximación de la densidad promediada (en inglés “weighted density approximation” o WDA [159]). Veremos luego, en el siguiente capítulo, el uso de este funcional como sistema de referencia en la construcción de una teoría perturbativa para cristales líquidos con fase esméctica A.

Los funcionales no clásicos basan su construcción en primeros principio. Así, la conocida teoría de las medidas fundamentales (TMF) [127, 128, 129] propone que los funcionales incluyan el carácter geométrico de las interacciones a través del volumen molecular de una partícula y otras medidas geométricas fundamentales de éstas. Estas teorías, en sus versiones más refinadas, cumplen con un requisito que deben satisfacer los

funcionales exactos: la llamada reducción dimensional [136, 160, 24, 25]. Este requisito ha demostrado ser una restricción básica para una buena descripción de perfiles de densidad altamente inhomogéneos. A pesar de que en sus últimas versiones esta restricción es la única que se impone para construir un funcional de esferas duras [160], existen algunas configuraciones de partículas para las cuales no es posible la reducción dimensional. Sin embargo, no para cualquier geometría molecular se puede llevar a cabo el formalismo de la TMF. El principio básico para poder hacerlo es que la función característica del solapamiento entre dos moléculas pueda ser descompuesta en una suma de productos de convolución de funciones relacionadas con la geometría de una sola partícula. Esto se ha conseguido hasta el momento sólo para dos cuerpos geométricos en tres dimensiones: las esferas y los cubos paralelos, y se ha demostrado que es inviable para cuerpos anisótropos con orientación arbitraria [131, 18]. El sistema de cubos duros paralelos (CDP) no es adecuado para modelar fluidos simples; sin embargo, cuando se les aplica la TMF, bajo las restricciones de reducción dimensional se obtiene un funcional que cumple con todas las posibles reducciones dimensionales y, a diferencia del funcional para esferas duras, mantiene una estructura relativamente simple y fácil de manejar en los cálculos. Además es muy fácil de generalizar para una mezcla de tres especies de paralelepípedos duros, con sus ejes principales paralelos a las tres direcciones mutuamente perpendiculares. Este es el modelo de orientaciones restringidas de Zwanzig [178], que hemos descrito en el capítulo anterior como modelo académico para estudiar la transición isoótroto-nemático. El funcional de paralelepípedos duros paralelos según la TMF permite, además, estudiar fases no uniformes (esméctica, columnar, sólida) en este modelo.

## 2.2 Un ejemplo de funcionales clásicos: la aproximación WDA

Desde los trabajos pioneros de Onsager [104] se ha demostrado que muchas de las propiedades de los cristales líquidos y sus cambios de fase se pueden entender en términos de transiciones de carácter puramente entrópico inducidas por los efectos de volumen excluido. Es decir, la anisotropía de las moléculas, consideradas como cuerpos duros, es suficiente para explicar muchas de las propiedades relevantes de los cristales líquidos. Sin embargo, una descripción más realista de las interacciones requiere la inclusión de potenciales atractivos a más largo alcance que, usualmente, son tenidos en cuenta mediante el formalismo de la teoría de perturbaciones. Como punto de partida para ello se necesita una buena descripción del sistema de referencia constituido por partículas cuyas interacciones son debidas al volumen excluido. El formalismo del funcional de la densidad es una herramienta teórica que permite un adecuado estudio de fases no uniformes formadas por partículas duras.

El más simple y, a la vez, el más usado modelo para cuerpos duros es el sistema de esferas duras. Convenientemente escalado en una dirección se convierte en un sistema de elipsoides duros paralelos, que se puede usar como punto de partida en la construcción de un funcional para cristales líquidos, como veremos en la sección 3.2. Por ello se describe a continuación cómo se construye este funcional en la aproximación de la densidad

promediada (WDA) [159, 157].

El modelo más simple que se puede realizar para el estudio de perfiles de densidad inhomogéneos es la aproximación de la densidad local según la cual la energía libre de Helmholtz  $\mathcal{F}$  se puede expresar como

$$\mathcal{F}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \Psi(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.1)$$

donde  $\Psi(\rho)$  es la energía libre por partícula de la fase homogénea, que se supone conocida. Ésta se divide a su vez en dos contribuciones:  $\Psi(\rho) = \Psi_{\text{id}}(\rho) + \Delta\Psi(\rho)$ , donde  $\Psi_{\text{id}}(\rho)$  es la contribución del gas ideal, que se conoce de forma exacta, y  $\Delta\Psi(\rho)$  es el exceso de energía libre por partícula, que tiene en cuenta las interacciones y que sólo se conoce de forma aproximada (excepto en el caso de esferas duras en una dimensión [107]). En esta aproximación  $\Delta\Psi(\rho)$  se obtiene de la ecuación de estado del fluido homogéneo. La justificación de esta aproximación se basa en la suposición de que la escala de variación de  $\rho(\mathbf{r})$  es mucho mayor que la de las interacciones entre partículas. En este caso el espacio puede ser dividido en porciones en las que la densidad sea aproximadamente constante, de tal forma que se pueda usar la ecuación de estado del fluido homogéneo. Como consecuencia del uso de esta aproximación la función de correlación directa es una delta de Dirac en el origen (alcance cero), lo que prueba que es manifiestamente incorrecta (aunque consistente con la distinción de escalas entre la densidad y la interacción).

Sin embargo, si se quieren estudiar fenómenos donde los perfiles de densidad varían en escalas comparables a las dimensiones moleculares (problemas interfaciales, el estudio de la fase sólida, etc), se debe incluir de alguna forma la no localidad en el funcional de energía libre. La alternativa sugerida por Tarazona [159, 157, 158] es la de la generalización de la teoría tipo van der Waals por Nordholm y colaboradores [100], introduciendo la no localidad en el funcional a través de una densidad promediada  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$  sobre una región del espacio del orden del alcance de las interacciones entre partículas. A su vez, esta densidad, en cada punto, es un funcional de la densidad real  $\rho(\mathbf{r})$ . De esta forma el funcional se describe como

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}^{\text{id}}[\rho] + \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho], \quad (2.2)$$

$$\mathcal{F}^{\text{id}}[\rho] = k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \Psi^{\text{id}}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.3)$$

$$\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho] = k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \Delta\Psi(\bar{\rho}(\mathbf{r})). \quad (2.4)$$

El criterio para construir  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$  [159, 157] es promediar la densidad real con un peso que tenga en cuenta las correlaciones entre partículas generadas por las interacciones de corto alcance, es decir,

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \bar{\rho}(\mathbf{r})), \quad (2.5)$$

donde  $w(r)$  es una función peso normalizada que a su vez es función de  $\bar{\rho}$ .

De la definición de la función de correlación directa

$$c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\beta \frac{\delta \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \quad (2.6)$$

y las expresiones (2.4) y (2.5) obtenemos, en el límite homogéneo  $\rho(\mathbf{r}) = \rho$ ,

$$\begin{aligned} c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = & -2\beta \Delta \Psi'(\rho) \left. \frac{\delta \bar{\rho}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho} - \beta \Delta \Psi''(\rho) \rho \int d\mathbf{r}'' \left. \frac{\delta \bar{\rho}(\mathbf{r}'')}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho} \left. \frac{\delta \bar{\rho}(\mathbf{r}'')}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho} \\ & - \beta \Delta \Psi'(\rho) \rho \int d\mathbf{r}'' \left. \frac{\delta^2 \bar{\rho}(\mathbf{r}'')}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r}'')} \right|_{\rho}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde  $\Delta \Psi'(\rho)$  y  $\Delta \Psi''(\rho)$  son la primera y segunda derivada de  $\Delta \Psi(\rho)$ . Las derivadas funcionales de la densidad promediada son

$$\left. \frac{\delta \bar{\rho}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho} = w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \rho), \quad (2.8)$$

$$\left. \frac{\delta^2 \bar{\rho}(\mathbf{r}'')}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho} = w'(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}|, \rho) w(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|, \rho) + w'(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|, \rho) w(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}|, \rho), \quad (2.9)$$

donde  $w'(r, \rho)$  es la derivada de  $w(r, \rho)$  con respecto a  $\rho$ . Para obtener  $w(r, \rho)$  se asume que tiene una dependencia analítica con la densidad, por lo que se puede desarrollar en una serie de potencias de ésta:

$$w(r, \rho) = w_0(r) + w_1(r)\rho + w_2(r)\rho^2 + \dots, \quad (2.10)$$

donde la condición de normalización  $\int dr w(r, \rho) = 1$ , válida a cualquier densidad, implica

$$\int dr w_i(r) = \begin{cases} 1, & i = 0, \\ 0, & i = 1, 2, \dots \end{cases} \quad (2.11)$$

Introduciendo (2.10) en (2.7), conjuntamente con el desarrollo del virial de  $\Delta \Psi(\rho)$ , se obtiene una serie de potencias de  $\rho$  para la función de correlación directa  $c(r)$ , la cual debe ser comparada con su desarrollo del virial. Esta igualdad término a término permite el cálculo de los  $w_i(r)$ . A orden cero se obtiene

$$w_0(r) = \frac{3}{4\pi\sigma^3} \Theta(\sigma - r), \quad (2.12)$$

donde  $\Theta(r)$  es la función escalón. En el siguiente orden se llega a una ecuación para  $w_1(r)$ :

$$\begin{aligned} 20w_0(r) + 8w_1(r) + 10 \int d\mathbf{r}' w_0(r) w_0(r + r') + 8 \int d\mathbf{r}' w_0(r') w_1(r + r') \\ = \frac{6}{\pi} \left[ 8 - 6\frac{r}{\sigma} + \frac{1}{2} \left( \frac{r}{\sigma} \right)^3 \right] \Theta(\sigma - r). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Esta es una ecuación integral resoluble a través de la transformada de Fourier, obteniéndose

$$\hat{w}_1(q) = \frac{\hat{f}(q) - \frac{10\pi}{3}\hat{w}_0(q) - \frac{5\pi}{3}\hat{w}_0^2(q)}{8[1 + \hat{w}_0(q)]}, \quad (2.14)$$

donde

$$\hat{f}(q) = -\frac{4\pi}{q^2} \left[ \left( \frac{5}{2} + \frac{6}{q^2} + \frac{12}{q^4} \right) \cos q + \left( \frac{2}{q} + \frac{12}{q^3} \right) \sin q - 12 \left( \frac{1}{q^2} + \frac{1}{q^4} \right) \right]. \quad (2.15)$$

Si se usa la ecuación de estado  $\Delta\Psi(\rho)$  de Carnahan-Starling, cuyos dos primeros coeficientes en el desarrollo del virial son exactos, se garantiza la forma exacta de los pesos  $w_i(r)$  con  $i = 0, 1$ ; sin embargo para  $i \geq 2$  los pesos son aproximados. Teniendo en cuenta que esta ecuación de estado es cuasiexacta hasta densidades relativamente altas, y que se conoce la expresión analítica de la función de correlación en la aproximación de Percus-Yevick, es más práctico [159, 157] truncar la serie a segundo orden y buscar la forma analítica de  $w_2(r)$  que garantice una mayor aproximación a la función de correlación directa. El mejor resultado se obtiene si se elige

$$w_2(r) = \frac{5}{4\pi} \left[ 6 - 12\frac{r}{\sigma} + 5 \left( \frac{r}{\sigma} \right) \Theta(\sigma - r) \right]. \quad (2.16)$$

Sustituyendo (2.10) truncada a segundo orden en la ecuación (2.5) se obtiene la solución

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \frac{2\bar{\rho}_0}{1 - \bar{\rho}_1 + [(1 - \bar{\rho}_1)^2 - 4\bar{\rho}_0\bar{\rho}_2]^{1/2}}, \quad (2.17)$$

donde  $\bar{\rho}_n$  se define como

$$\bar{\rho}_n \equiv \bar{\rho}_n(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w_n(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (2.18)$$

Para fases homogéneas este funcional recupera por construcción la termodinámica correcta, además de dar una descripción muy buena de la estructura del fluido inhomogéneo; predice la localización de la transición fluido-sólido muy cercana a los resultados de simulación, y, aplicada a la interfase pared-fluido, da una estructura del perfil de densidad  $\rho(z)$  y valores de la tensión superficial,  $\gamma$ , más próximos a las simulaciones que los de otras teorías [158, 49, 155].

## 2.3 Otros funcionales clásicos

En esta sección daremos algunos ejemplos de otros funcionales clásicos. Para una información más detallada véase Evans en [50].

### Aproximación de la densidad promediada (WDA) según Curtin y Ashcroft

Siguiendo la misma filosofía de evaluar la energía libre de exceso por partícula en una densidad promediada, Curtin y Ashcroft han desarrollado un funcional en el que la densidad  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$  se calcula convolucionando la densidad local con un peso que no se aproxima por un desarrollo en densidades [28] (véase (2.10)). Éste se calcula otra vez imponiendo la restricción

$$\lim_{\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho} \left\{ -\beta \frac{\delta^2 \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r}_1) \partial \rho(\mathbf{r}_2)} \right\} = c^{(2)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \quad (2.19)$$

En transformada de Fourier esta ecuación se convierte en una ecuación diferencial para  $\hat{w}(k; \rho)$  (la transformada de Fourier del peso), que tiene la forma

$$-\beta^{-1} \hat{c}^{(2)}(k; \rho) = 2\Delta\Psi'(\rho)\hat{w}(k; \rho) + \rho \frac{\delta}{\delta \rho} [\Delta\Psi'(\rho)\hat{w}^2(k; \rho)], \quad (2.20)$$

con la condición  $\hat{w}(k=0, \rho) = 1$  proveniente de la normalización del peso. Aunque esta teoría evita el desarrollo en densidades el costo computacional se incrementa porque hay que resolver una ecuación diferencial no lineal para cada  $k$ . Este funcional predice con éxito las densidades de la transición fluido-sólido [28] y la estructura y tensión superficial de la interfase sólido-líquido [26, 27]. Además tiene la ventaja añadida de que puede ser extendido a una mezcla binaria introduciendo

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j=1}^2 \int d\mathbf{r}' w_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \bar{\rho}_1(\mathbf{r}), \bar{\rho}_2(\mathbf{r})) \rho_j(\mathbf{r}'), \quad (2.21)$$

donde las transformadas Fourier de los pesos  $w_{11}$ ,  $w_{12}$  y  $w_{22}$  se calculan a través de un sistema de tres ecuaciones diferenciales no lineales de primer orden análogas a la ecuación (2.20), que se obtienen de la restricción análoga a (2.19), pero esta vez teniendo como dato las funciones de correlación directa  $c_{ij}^{(2)}(r; \rho_1, \rho_2)$  y el exceso de energía libre

$$\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho_1, \rho_2] = \sum_{i=1}^2 \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) \Delta\Psi_i(\bar{\rho}_1, \bar{\rho}_2), \quad (2.22)$$

con  $\Delta\Psi_i(\bar{\rho}_1, \bar{\rho}_2)$  el exceso de energía por partícula de la especie  $i$ .

### Teorías de líquido efectivo

Las teorías de líquido efectivo parten de aproximar la energía de la fase inhomogénea por la de la fase uniforme evaluada a una densidad  $\hat{\rho}$  que se calcula estableciendo una aplicación entre la termodinámica y la estructura de la fase inhomogénea y la de un líquido efectivo.

La aproximación modificada de la densidad promediada (MWDA), desarrollada por Denton y Ashcroft [32], es una de estas teorías. En ella el exceso de energía libre por

partícula de la fase inhomogénea es igual al de la fase homogénea, pero evaluado en una densidad uniforme efectiva  $\hat{\rho}$ , es decir

$$\frac{\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]}{N} = \Delta\Psi(\hat{\rho}). \quad (2.23)$$

Se postula que esta densidad efectiva sea calculada a través de la ecuación

$$\hat{\rho} = \frac{1}{N} \langle \langle w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \hat{\rho}) \rangle \rangle, \quad (2.24)$$

donde  $N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})$  y  $\langle \langle \dots \rangle \rangle = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \dots$ . La función peso se especifica requiriendo que (2.23) genere la conocida función de correlación directa, lo cual da como resultado

$$w(r; \rho) = -\frac{1}{2\Delta\Psi'(\rho)} \left[ \beta^{-1} c^{(2)}(r; \rho) + \frac{1}{V} \rho \Delta\Psi''(\rho) \right]. \quad (2.25)$$

Este funcional es muy fácil de implementar y ha sido aplicado con éxito al estudio de la transición de solidificación [32]. Se puede demostrar (véase Evans en [50]) que esta aproximación es equivalente a truncar hasta segundo orden el desarrollo en densidades de la energía libre de la fase inhomogénea, por lo que el nivel de descripción que se hace de los perfiles de densidad de las interfaces es más pobre que el de las teorías descritas anteriormente.

Como ejemplo de otra teoría de líquido efectivo podemos citar la aproximación generalizada de líquido efectivo (GELA) [79]. Esta aproximación parte de la forma exacta del exceso de energía libre en función de la función de correlación directa:

$$\beta\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho] = - \int_0^1 d\alpha \int_0^\alpha d\alpha' \langle \langle c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; [\alpha'\rho]) \rangle \rangle. \quad (2.26)$$

En el límite homogéneo esta ecuación se reduce a

$$\beta\mathcal{F}^{\text{ex}}(\rho) = -N\rho \int d\mathbf{r} \int_0^1 d\alpha \int_0^\alpha d\alpha' c^{(2)}(r, \alpha'\rho). \quad (2.27)$$

Exigiendo la igualdad de las ecuaciones (2.26) y (2.27) se obtiene una densidad efectiva  $\hat{\rho}_1$  definida por

$$\hat{\rho}_1 = \frac{1}{N} \langle \langle w(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; [\rho]) \rangle \rangle, \quad (2.28)$$

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; [\rho]) \equiv \frac{\int_0^1 d\alpha \int_0^\alpha d\alpha' c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; [\alpha'\rho])}{\int d\mathbf{r} \int_0^1 d\alpha \int_0^\alpha d\alpha' c^{(2)}(r; \alpha'\hat{\rho}_1)}. \quad (2.29)$$

El próximo paso es imponer la condición

$$\beta\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho] = - \int_0^1 d\alpha \int_0^\alpha d\alpha' \langle \langle c^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \hat{\rho}_2[\alpha'\rho]) \rangle \rangle, \quad (2.30)$$

donde  $\hat{\rho}_2$  se define como la densidad que cumple la ecuación

$$\langle\langle c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', [\rho]) \rangle\rangle = \langle\langle c^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \hat{\rho}_2[\rho]) \rangle\rangle. \quad (2.31)$$

Igualando (2.30) y (2.27) y haciendo la suposición  $\hat{\rho}_2 = \hat{\rho}_1$  se obtiene la ecuación (2.28) con un peso definido por

$$w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; [\rho]) = -\hat{\rho}_1 \frac{\int_0^1 d\alpha \int_0^\alpha d\alpha' c^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \hat{\rho}_1[\alpha'\rho])}{\beta \Delta \Psi(\hat{\rho}_1)}, \quad (2.32)$$

donde  $\Delta \Psi = \frac{\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]}{N}$  y  $\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]$  está definido por (2.30) con  $\hat{\rho}_2 = \hat{\rho}_1$  calculada a través de las ecuaciones (2.28) y (2.32). Como se deduce de la propia construcción de la teoría, la segunda derivada funcional del exceso de energía libre según esta aproximación recupera en el límite uniforme exactamente la función de correlación directa. Los resultados que arroja esta teoría en el estudio de la solidificación son los que más se acercan a las simulaciones de entre todos los funcionales clásicos propuestos [79]; sin embargo es muy difícil de implementar para perfiles que no pueden ser parametrizados (como los perfiles de un interfase).

### La ecuación de estado del sólido de esferas duras: un desplazamiento parabólico

Uno de los criterios más usados para distinguir la validez de los funcionales clásicos es la comparación de la ecuación de estado del sólido de esferas duras que se predice a través del funcional con los resultados que se obtienen de la simulación. Sin embargo este criterio puede ser engañoso ya que, como se demuestra en [70], el conjunto de funcionales del tipo de densidad efectiva lo cumplen para un sistema de esferas duras, donde la transición fluido-sólido es de primer orden muy fuerte, y sin embargo todos son incapaces de describir un sólido donde las moléculas interaccionan a través de un potencial repulsivo “blando”  $v(r) \sim \frac{\sigma}{r^n}$ . Por otro lado en [130] se muestra un método de obtención de la rama termodinámica del sólido (tanto del exceso de energía libre como de la ecuación de estado) que difiere del método de los funcionales clásicos en que no se usa de forma explícita como dato la información de la función de correlación directa, y consiste en realizar un simple desplazamiento parabólico de la rama del fluido para obtener la correspondiente al sólido. Este método da como resultado ecuaciones de estado del sólido comparables en precisión con las que se obtienen a través de los funcionales clásicos.

Describiremos a continuación dicho método. Uno de los primeros funcionales propuestos para el estudio de la fase sólida fue el obtenido a través de un simple desarrollo en densidades hasta segundo orden de la densidad de exceso de energía libre  $\Phi(\rho)$  alrededor de la densidad del sistema uniforme  $\rho_0$  [48], es decir

$$\Phi_S(\rho) = \Phi_L(\rho_0) + \Phi'_L(\rho_0)(\rho - \rho_0) + \frac{1}{2} \Phi''_L(\rho_0)(\rho - \rho_0)^2 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \rho_{\mathbf{G}}^2 \hat{c}^{(2)}(\mathbf{G}; \rho_0), \quad (2.33)$$



siendo  $\mathbf{G}$  los vectores de la red recíproca y  $\rho_{\mathbf{G}}$  las componentes de Fourier del perfil de densidad. La primera aproximación de líquido efectivo (ELA) [6] se llevó a cabo mediante la elección de  $\rho_0 = \rho$  ( $\rho$  es la densidad media del sólido), y la evaluación del promedio en densidades de la función de correlación directa (el último término de la ecuación (2.33)) en una densidad efectiva  $\bar{\rho}$ , es decir

$$\Phi_S(\rho) = \Phi_L(\rho) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \rho_{\mathbf{G}}^2 \hat{c}^{(2)}(\mathbf{G}; \bar{\rho}). \quad (2.34)$$

Esta densidad se elegía de tal modo que el módulo del primer vector de la red recíproca del sólido de densidad media  $\rho$  coincidiera con el primer pico del factor de estructura de una fase fluida de densidad  $\bar{\rho}$ . Este criterio es prácticamente equivalente a imponer

$$\frac{\partial \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \rho_{\mathbf{G}}^2 \hat{c}^{(2)}(\mathbf{G}; \bar{\rho})}{\partial \bar{\rho}} = 0. \quad (2.35)$$

En versiones más sofisticadas, como la aproximación MWDA, la densidad efectiva se elige según la ecuación (2.24), que puede ser reescrita como

$$(\hat{\rho} - \rho) \rho \Delta \Psi'(\hat{\rho}) = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \rho_{\mathbf{G}}^2 \hat{c}^{(2)}(\mathbf{G}; \hat{\rho}). \quad (2.36)$$

Si se intenta hacer una versión híbrida entre la condición de elección de  $\bar{\rho}$  en la aproximación ELA (ecuación (2.35)) y la versión MWDA (ecuación (2.36)) se obtiene la siguiente ecuación para la elección de  $\hat{\rho}$

$$\frac{\partial [(\hat{\rho} - \rho) \rho \Delta \Psi'(\hat{\rho})]}{\partial \hat{\rho}} = 0, \quad (2.37)$$

la cual puede ser reescrita como

$$\hat{\rho} - \rho = -\frac{\Delta \Psi'(\hat{\rho})}{\Delta \Psi''(\hat{\rho})}. \quad (2.38)$$

Nos referiremos a esta aproximación como desplazamiento parabólico según la MWDA (PS-MWDA). Si combinamos (2.34) y (2.36) se obtiene la energía por partícula del sólido en la aproximación que llamaremos desplazamiento parabólico según la ELA (PS-ELA)

$$f_S(\rho) \equiv \frac{\mathcal{F}^{\text{ex}}}{N} = \Delta \Psi(\rho) + \Delta \Psi'(\hat{\rho})(\hat{\rho} - \rho). \quad (2.39)$$

Por último otra aproximación interesante es la obtenida de minimizar el desarrollo en densidades del exceso de energía libre por partícula de la fase uniforme

$$\frac{\partial [\Delta \Psi(\rho) + \Delta \Psi'(\rho)(\hat{\rho} - \rho) + \frac{1}{2} \Delta \Psi''(\rho)(\hat{\rho} - \rho)^2]}{\partial \hat{\rho}} = 0. \quad (2.40)$$

En [130] esta aproximación recibe el nombre de desplazamiento parabólico según la GELA (PS-GELA).

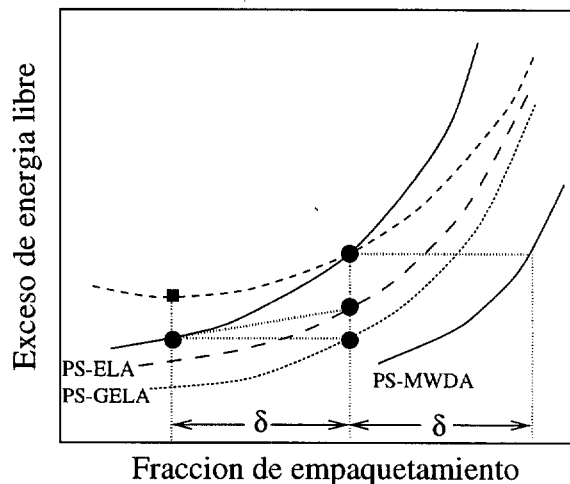


Figura 2.1: Exceso de energía en función de la fracción de empaquetamiento. Se muestra el método de obtención del exceso de energía de la rama del sólido mediante un desplazamiento parabólico de la rama del fluido uniforme. Línea continua: exceso de energía del fluido uniforme; línea de trazos cortos: parábola construida a partir de la primera y segunda derivada de la energía del fluido uniforme en un punto representado con un círculo negro (el cuadrado indica el mínimo de ésta). Se muestran las curvas obtenidas a través de las diferentes aproximaciones (PS-ELA, PS-GELA, PS-MWDA).

La aproximación PS-MWDA consiste en lo siguiente. Dados los valores de la primera y la segunda derivada de  $\Delta\Psi(\rho)$  en el punto  $\rho$ , se construye una parábola que pase por este punto y cuyas derivadas sean las mismas. Luego, se encuentra el mínimo  $\rho - \delta$  de esta parábola. Finalmente, la energía de la rama del sólido se calcula según  $f_s(\rho + \delta) = \Delta\Psi(\rho)$ . En la aproximación PS-ELA se usa la recta tangente a  $\Delta\Psi(\rho)$  que pasa por el punto  $\rho - \delta$ . La coordenada en el eje de energías de esta recta en el punto  $\rho$  determina un punto de la rama del sólido. Finalmente la energía del sólido según la PS-GELA se calcula a través de la ecuación  $f_s(\rho) = \Delta\Psi(\rho - \delta)$ . Estos tres métodos se esquematizan en la figura 2.1. Si se usa la ecuación de estado de Carnahan-Starling  $\Delta\Psi_{cs}(\rho)$  y se aplica la aproximación PS-GELA se encuentra que el exceso de energía por partícula del sólido  $f_s(\rho)$  coincide bastante bien (salvo una constante de integración) con la que se obtiene a través de las simulaciones.

Los resultados que se obtienen utilizando la aproximación PS-GELA en la ecuación de estado del sólido  $Z = \beta P/\rho = \rho f'_s(\rho) + 1$  están muy próximos a los de la simulación de esferas duras. No obstante, las aproximaciones PS-ELA y PS-MWDA reproducen casi de forma exacta los resultados obtenidos según las aproximaciones ELA y MWDA. Hay que destacar que estas aproximaciones no requieren de la minimización de la energía con respecto a ningún parámetro variacional.

El hecho de que las ramas termodinámicas del fluido y del sólido estén relacionadas a través de la transformación de desplazamiento parabólico parece ser accidental, sin ninguna trascendencia física. Lo que es importante es que refleja la insensibilidad del

fenómeno de solidificación de esferas duras a los detalles tenidos en cuenta en la construcción de los funcionales de la densidad. El éxito particular de los funcionales en la predicción de la transición fluido-sólido en un sistema de esferas duras (a diferencia de un sistema con interacción “blanda”) puede ser un resultado de la propiedad empírica de este sistema (el desplazamiento parabólico), que permite manipular cualquier desarrollo de la energía hasta segundo orden que garantice buenos resultados. Por ello, basar el éxito de una teoría sólo en este requerimiento puede ser un criterio engañoso, y quizás haga falta una versión más fundamental de la teoría, que parta de primeros principios. Un ejemplo de los funcionales cuya construcción parte de un principio fundamental, como es la geometría molecular, son los funcionales según la TMF, que veremos en la siguiente sección.

Otro fallo de las teorías de líquido efectivo es su incapacidad de predecir correctamente la termodinámica de un sólido bcc [173]. La razón es que la red bcc se parece localmente mucho menos a un líquido que la fcc. Esto pone una cota al partido que puede sacarse de la información de la termodinámica y la estructura de la fase fluida.

A pesar de todo, las teorías clásicas del funcional de la densidad resuelven también una serie de problemas donde los detalles en la construcción del funcional son muy importantes. Por ejemplo, algunos de ellos (véase Evans en [50]) han tenido un rotundo éxito en la predicción de los perfiles de densidad de una interfase o de un fluido interaccionando con una pared, así como de magnitudes termodinámicas como la tensión superficial.

## 2.4 Teoría de Medidas Fundamentales (TMF)

### 2.4.1 Formalismo general

La hipótesis básica en esta teoría es que la parte de exceso del funcional de energía libre de Helmholtz para un sistema *multicomponente* de partículas duras es de la forma [128]

$$\beta \mathcal{F}^{\text{ex}}[\{\rho_i(\mathbf{r})\}] = \int d\mathbf{r} \Phi(\{n_\alpha(\mathbf{r})\}), \quad (2.41)$$

donde  $\beta^{-1} = k_B T$  y la densidad de energía libre  $\Phi$  es una función de un conjunto de densidades promediadas

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_i \int \rho_i(\mathbf{r}') \omega_i^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (2.42)$$

siendo  $\rho_i(\mathbf{r})$  la densidad de la especie  $i$ . Las densidades promediadas  $n_\alpha$  son etiquetadas de tal forma que sus dimensiones son  $[n_\alpha] = (\text{volumen})^{(\alpha-D)/D}$  ( $D$  es la dimensión del espacio), y pueden ser magnitudes escalares, vectoriales o tensoriales. En la forma original de la TMF a estas densidades promediadas les fue asignado un significado geométrico relacionado con las “medidas fundamentales” de un cuerpo convexo; además, debían cumplir, en el límite homogéneo,

$$n_\alpha = \kappa_\alpha \sum_i \rho_i R_i^{(\alpha)}, \quad (2.43)$$

donde los  $R_i^{(\alpha)}$  son los invariantes geométricos de un cuerpo (en  $D = 3$  serían  $R_i^{(0)} = 1$ ,  $R_i^{(1)}$  = radio medio,  $R_i^{(2)}$  = superficie y  $R_i^{(3)}$  = volumen del cuerpo  $i$ ). Las constantes de normalización  $\kappa_\alpha$  son elegidas usualmente  $\kappa_0 = \kappa_D = 1$ . Por lo tanto,  $\alpha$  debe estar en el rango  $0, 1, \dots, D$ , habiendo, pues, un número finito de densidades promediadas que entran en la teoría.

Para determinar la función  $\Phi$  debemos darnos cuenta de que tiene dimensiones de (volumen) $^{-1}$ , por lo que debe consistir en una combinación lineal de términos escalares, todos ellos con la misma dimensión que  $\Phi$ . Por otro lado, la existencia de un desarrollo del virial implica que  $\Phi$  debe ser una función analítica de las  $n_\alpha$ , y los coeficientes de la combinación lineal deben ser funciones analíticas de la única densidad promediada sin dimensiones,  $n_D$ . En consecuencia,  $\Phi$  viene dada por la expresión

$$\Phi = \sum_{k=1}^D \sum_{\alpha_1 + \dots + \alpha_k = (k-1)D} A_{\alpha_1 \dots \alpha_k}(n_D) n_{\alpha_1} \dots n_{\alpha_k}, \quad (2.44)$$

con  $\alpha_1, \dots, \alpha_k \leq D-1$ , donde se ha supuesto que las densidades promediadas de carácter vectorial o tensorial deben aparecer como productos en combinación escalar.

Se deben determinar ahora los pesos  $\omega_i^{(\alpha)}$ . Para ello se usa la definición del funcional de correlación directa,

$$c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\beta \frac{\delta^2 \mathcal{F}^{\text{ex}}[\{\rho_i(\mathbf{r})\}]}{\delta \rho_i(\mathbf{r}) \delta \rho_j(\mathbf{r}')} \quad (2.45)$$

Introduciendo en ella la expresión del funcional de la energía libre (2.41) se obtiene

$$c_{ij}(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha, \gamma} \int d\mathbf{r}'' \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_\alpha \partial n_\gamma}(\mathbf{r}'') \omega_i^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \omega_j^{(\gamma)}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''). \quad (2.46)$$

En el límite uniforme este funcional se reduce a la función de correlación directa para una mezcla, o sea,

$$c_{ij}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha, \gamma} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_\alpha \partial n_\gamma} \omega_i^{(\alpha)} \otimes \omega_j^{(\gamma)}(\mathbf{r}), \quad (2.47)$$

donde  $\otimes$  denota la convolución

$$\omega_i^{(\alpha)} \otimes \omega_j^{(\gamma)}(\mathbf{r}) \equiv \int d\mathbf{r}' \omega_i^{(\alpha)}(\mathbf{r}') \omega_j^{(\gamma)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.48)$$

En el límite de baja densidad, la función de correlación directa se reduce a la función de Mayer  $f_{ij}(\mathbf{r})$ . De acuerdo con la ecuación (2.47) tenemos en este límite

$$f_{ij}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha + \gamma = D} \phi_{\alpha\gamma} \omega_i^{(\alpha)} \otimes \omega_j^{(\gamma)}(\mathbf{r}), \quad (2.49)$$

siendo  $\phi_{\alpha\gamma}$  constantes que nos permiten elegir libremente la normalización de los pesos. El requerimiento  $\alpha + \gamma = D$  en la ecuación (2.49) proviene de la hipótesis hecha sobre

las dimensiones de  $n_\alpha$ :  $\omega_i^{(\alpha)} \otimes \omega_j^{(D-\alpha)}(\mathbf{r})$  es la única combinación de los pesos que carece de dimensión y, por lo tanto, la única que puede aparecer en la expresión de  $f_{ij}$ .

La ecuación (2.49) es la condición que debe cumplir la función de Mayer del sistema de cuerpos duros para que la TMF pueda ser formulada. Si somos capaces de determinar su descomposición en productos de pesos de una partícula, entonces, como veremos a continuación, el resto del formalismo se puede llevar a cabo de forma inmediata. No obstante, esta descomposición (con un número finito de términos) no existe para cualquier cuerpo duro en cualquier dimensión espacial [176, 132]. Por ejemplo, aunque puede encontrarse para esferas duras [128], para discos duros ( $D = 2$ ) se necesita una serie infinita de términos (sólo de forma aproximada la ecuación (2.49) puede ser reemplazada por una suma finita de términos [129]).

Las ecuaciones (2.47) y (2.49) muestran una limitación de esta teoría: la función de correlación directa tiene el mismo rango que la función de Mayer, lo cual es falso, aunque es una aproximación suficientemente buena [46].

Quedan por determinar los coeficientes  $A_{\alpha_1 \dots \alpha_k}(n_D)$  en la expresión (2.44). Esto se lleva a cabo de la siguiente manera. Para el fluido uniforme el exceso de potencial macrocanónico puede expresarse en términos del exceso de presión,  $P^{\text{ex}} = P - \beta^{-1}n_0$ , como

$$\Omega^{\text{ex}} = -P^{\text{ex}}V = (\beta^{-1}n_0 - P)V, \quad (2.50)$$

donde  $V$  es el volumen del sistema. Este potencial puede también ser expresado a través del exceso de energía libre y del exceso de potencial químico  $\mu^{\text{ex}}$  como

$$\Omega^{\text{ex}} = \mathcal{F}^{\text{ex}} - \sum_i N_i \mu_i^{\text{ex}} = \mathcal{F}^{\text{ex}} - \sum_i \rho_i \frac{\partial \mathcal{F}^{\text{ex}}}{\partial \rho_i} = \mathcal{F}^{\text{ex}} - \sum_\alpha n_\alpha \frac{\partial \mathcal{F}^{\text{ex}}}{\partial n_\alpha}, \quad (2.51)$$

donde  $N_i$  es el número de partículas de la especie  $i$ .

De las ecuaciones (2.50) y (2.51) obtenemos la siguiente ecuación *exacta* para  $P$ :

$$\beta P = n_0 - \Phi + \sum_\alpha n_\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha}. \quad (2.52)$$

El segundo paso es imponer la condición básica de la teoría de la partícula escalada [125, 127], es decir

$$\mu_i^{\text{ex}} \sim PV_i, \text{ cuando } V_i \rightarrow \infty, \quad (2.53)$$

siendo  $V_i$  el volumen de la partícula de la especie  $i$ . Esta condición proviene del hecho de que la magnitud  $\mu_i^{\text{ex}}$  expresa el trabajo requerido para insertar una partícula de la especie  $i$  dentro del fluido. Como el exceso de potencial químico viene dado por

$$\beta \mu_i^{\text{ex}} = \frac{\partial \Phi}{\partial \rho_i} = \sum_\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha} \kappa_\alpha R_i^{(\alpha)}, \quad (2.54)$$

el término dominante cuando  $V_i \rightarrow \infty$  es

$$\beta \mu_i^{\text{ex}} \sim \frac{\partial \Phi}{\partial n_D} V_i. \quad (2.55)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (2.55) obtenemos para la presión la ecuación

$$\beta P = \frac{\partial \Phi}{\partial n_D}. \quad (2.56)$$

Hay que tener en cuenta que esta relación es aproximada (procede del término dominante de un desarrollo asintótico).

Las ecuaciones (2.52) y (2.56) implican

$$-\Phi + \sum_{\alpha} n_{\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial n_{\alpha}} + n_0 = \frac{\partial \Phi}{\partial n_D}. \quad (2.57)$$

Sustituyendo (2.44) en (2.57) obtenemos un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias para las funciones  $A_{\alpha_1 \dots \alpha_k}(n_D)$  que puede ser resuelto salvo unas constantes de integración.

El último paso, la determinación de estas constantes, se lleva a cabo mediante el requerimiento de que la función de correlación directa derivada a través del funcional tenga el desarrollo correcto en densidades, o sea,

$$c_{ij} = \underset{i}{\circ} \text{---} \underset{j}{\circ} + \sum_k \rho_k \underset{i}{\circ} \underset{j}{\circ} \overset{k}{\triangle} + \dots, \quad (2.58)$$

donde,  $\underset{i}{\circ} \text{---} \underset{j}{\circ}$  denota la función de Mayer de las partículas  $i$  y  $j$ , y los círculos negros representan la integración sobre las correspondientes variables espaciales.

## 2.4.2 TMF para esferas duras

Cuando este esquema es aplicado a un sistema de esferas duras en una dimensión (sistema de segmentos duros) se obtiene el resultado exacto [108, 129]

$$\Phi^{(1)}[\{n_{\alpha}\}] = -n_0 \ln(1 - n_1). \quad (2.59)$$

Este resultado fue el que inspiró la hipótesis (2.41) en la construcción del funcional según la TMF [109]. La aplicación del formalismo para un fluido de esferas duras en tres dimensiones da como resultado la siguiente expresión para la densidad de exceso de energía libre:

$$\Phi^{(3)}[\{n_{\alpha}\}] = \Phi_1^{(3)} + \Phi_2^{(3)} + \Phi_3^{(3)}, \quad (2.60)$$

$$\Phi_1^{(3)} = -n_0 \ln(1 - n_3), \quad (2.61)$$

$$\Phi_2^{(3)} = \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}{1 - n_3}, \quad (2.62)$$

$$\Phi_3^{(3)} = \frac{\frac{1}{3} n_2^3 - n_2(\mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2)}{8\pi(1 - n_3)^2}. \quad (2.63)$$

Los pesos escalares vienen dados por

$$\omega_i^{(D)}(r) = \Theta(R_i - r), \quad (2.64)$$

$$\omega_i^{(D-1)}(r) = \delta(R_i - r), \quad (2.65)$$

y, cuando  $D > 1$ ,

$$\mathbf{w}_i^{(D-1)}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{r}}{r} \delta(R_i - r); \quad (2.66)$$

los otros tres pesos en  $D = 3$  son

$$\omega_i^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{\omega_i^{(2)}(\mathbf{r})}{4\pi R_i^2}, \quad (2.67)$$

$$\omega_i^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{\omega_i^{(2)}(\mathbf{r})}{4\pi R_i}, \quad (2.68)$$

$$\mathbf{w}_i^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{w}_i^{(2)}(\mathbf{r})}{4\pi R_i}. \quad (2.69)$$

La función de correlación directa que se obtiene es la correspondiente a la aproximación de Percus Yevick [110] expresada en una forma geoméricamente significativa:

$$c_{ij}(\mathbf{r}) = [\chi^{(0)} + \chi^{(1)} R_{ij}(\mathbf{r}) + \chi^{(2)} S_{ij}(\mathbf{r}) + \chi^{(3)} V_{ij}(\mathbf{r})] f_{ij}(\mathbf{r}), \quad (2.70)$$

donde  $V_{ij}(\mathbf{r})$ ,  $S_{ij}(\mathbf{r})$ ,  $R_{ij}(\mathbf{r})$  y  $f_{ij}(\mathbf{r})$ , son, respectivamente, el volumen, el área, el radio medio y menos la función indicadora (la función de Mayer) de la región de solapamiento entre dos esferas de radios  $R_i$  y  $R_j$ . Una característica importante de esta teoría, que la diferencia de las teorías clásicas, es que la función de correlación directa no es un ingrediente básico para su construcción, sino más bien un resultado final, e incluso se pueden calcular las funciones de correlación de órdenes superiores [135].

Para  $D = 2$ , como se ha dicho, la función de Mayer no puede ser descompuesta en una suma finita de productos de funciones que involucren la geometría de una sola partícula. Sin embargo, teniendo en cuenta el resultado que se obtiene según la teoría de la partícula escalada para el fluido homogéneo en  $D = 2$  y haciendo una extensión natural de las densidades de energía libre en  $D = 1$  y  $D = 3$  se obtiene una expresión que muestra un gran acuerdo con los resultados de simulación para un sistema de discos duros [129]:

$$\Phi^{(2)}[\{n_\alpha\}] = \Phi_1^{(2)} + \Phi_2^{(2)}, \quad (2.71)$$

$$\Phi_1^{(2)} = -n_0 \ln(1 - n_2), \quad (2.72)$$

$$\Phi_2^{(2)} = \frac{n_1 n_1 - \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_1}{4\pi(1 - n_2)}. \quad (2.73)$$

y una expresión para la función de correlación directa similar a la de esferas duras:

$$c_{ij}(\mathbf{r}) = \chi^{(0)} \tilde{f}_{ij}(\mathbf{r}) + [\chi^{(1)} S_{ij}(\mathbf{r}) + \chi^{(2)} V_{ij}(\mathbf{r})] f_{ij}(\mathbf{r}), \quad (2.74)$$

donde los símbolos tienen el mismo significado que los de la ecuación (2.70) pero para  $D = 2$ , y el término  $\tilde{f}_{ij}(\mathbf{r})$  es sólo una aproximación de la función de Mayer [43, 18].

### 2.4.3 TMF para cubos duros paralelos

Aplicaremos ahora el formalismo de la TMF para obtener un funcional para un sistema de cubos duros paralelos (CDP). Los CDP proyectados en una dimensión se convierten en un sistema de segmentos duros, para el cual el funcional exacto es el de la ecuación (2.59). Veamos cómo se aplica el formalismo en dos y tres dimensiones.

#### Cuadrados duros (2D)

La función de Mayer de dos cuadrados duros paralelos viene dada por

$$f_{ij}(\mathbf{r}) = -\Theta(\sigma_{ij} - |x|)\Theta(\sigma_{ij} - |y|), \quad (2.75)$$

con  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ , siendo  $\sigma_i$  el lado del cuadrado de la especie  $i$ . La transformada de Fourier de cada función escalón que entra en la ecuación (2.75) se pueden escribir como

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(ikx)\Theta(\sigma_{ij} - |x|) = \frac{2}{k} \sin \sigma_{ij}k = \hat{\tau}_i(k)\hat{\zeta}_j(k) + \hat{\tau}_j(k)\hat{\zeta}_i(k), \quad (2.76)$$

donde

$$\hat{\tau}_i(k) = \frac{2}{k} \sin \frac{\sigma_i k}{2}, \quad \hat{\zeta}_i(k) = \cos \frac{\sigma_i k}{2}, \quad (2.77)$$

son las transformadas de Fourier de las medidas

$$\tau_i(x) = \Theta\left(\frac{\sigma_i}{2} - |x|\right), \quad \zeta_i(x) = \frac{1}{2}\delta\left(\frac{\sigma_i}{2} - |x|\right). \quad (2.78)$$

De acuerdo con esto, la función de Mayer (2.75) puede ser escrita como

$$-f_{ij}(\mathbf{r}) = \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(0)}(\mathbf{r}) + \omega_i^{(0)} \otimes \omega_j^{(2)}(\mathbf{r}) + \omega_i^{(1)} \otimes \omega_j^{(1)}(\mathbf{r}) - \mathbf{w}_i^{(1)} \otimes \mathbf{w}_j^{(1)}(\mathbf{r}), \quad (2.79)$$

donde

$$\omega_i^{(0)}(\mathbf{r}) \equiv \zeta_i(x)\zeta_i(y), \quad (2.80)$$

$$\mathbf{w}_i^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv (\theta_i(x)\tau_i(y), \tau_i(x)\zeta_i(y)), \quad (2.81)$$

$$\omega_i^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{u} \cdot \mathbf{w}_i^{(1)}, \quad \mathbf{u} \equiv (1, 1), \quad (2.82)$$

$$\omega_i^{(2)}(\mathbf{r}) \equiv \tau_i(x)\tau_i(y). \quad (2.83)$$

Con estos pesos podemos definir las densidades promediadas de acuerdo con la ecuación (2.42). En el límite de fluido uniforme se obtiene

$$\left(n_0(\mathbf{r}), \mathbf{n}_1(\mathbf{r}), n_1(\mathbf{r}), n_2(\mathbf{r})\right) \rightarrow (\xi_0, \xi_1 \mathbf{u}, 2\xi_1, \xi_2), \quad (2.84)$$

donde

$$(\xi_0, \xi_1, \xi_2) \equiv \sum_i (1, \sigma_i, \sigma_i^2) \rho_i, \quad (2.85)$$



de acuerdo con la ecuación (2.43).

Para este conjunto de densidades promediadas la ecuación (2.44) se convierte en

$$\Phi = a_0 n_0 + a_1 n_1^2 + b_1 \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_1, \quad (2.86)$$

que sustituida en la ecuación (2.57) da lugar al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden:

$$a'_0 = \frac{1}{1 - n_2}, \quad a'_1 = \frac{a_1}{1 - n_2}, \quad b'_1 = \frac{b_1}{1 - n_2} \quad (2.87)$$

(las tildes denotan derivadas con respecto a  $n_2$ ), cuya solución viene dada por

$$a_0 = d_0 - \ln(1 - n_2), \quad a_1 = \frac{d_1}{1 - n_2}, \quad b_1 = \frac{e_1}{1 - n_2}, \quad (2.88)$$

$d_0$ ,  $d_1$  y  $e_1$  son constantes de integración. El valor de  $d_0$  se determina a través de la condición de igualdad a cero del exceso de energía libre por partícula en el límite de densidad cero, o sea,

$$0 = \lim_{\rho \rightarrow 0} \beta \frac{\mathcal{F}^{\text{ex}}}{N} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\Phi}{n_0} = d_0. \quad (2.89)$$

La determinación de las restantes constantes de integración requiere del cálculo de la función de correlación directa del fluido uniforme a través de la derivada funcional del exceso de energía libre (2.45). Este cálculo da como resultado:

$$\begin{aligned} -c_{ij}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{1 - \xi_2} \left\{ \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(0)}(\mathbf{r}) + \omega_i^{(0)} \otimes \omega_j^{(2)}(\mathbf{r}) + 2d_1 \omega_i^{(0)} \otimes \omega_j^{(2)}(\mathbf{r}) \right. \\ &+ \left. 2e_1 \mathbf{w}_i^{(1)} \otimes \mathbf{w}_j^{(1)}(\mathbf{r}) \right\} + (2d_1 + e_1) \frac{2\xi_1}{(1 - \xi_2)^2} \left\{ \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(1)}(\mathbf{r}) + \omega_i^{(1)} \otimes \omega_j^{(2)}(\mathbf{r}) \right\} \\ &+ \left[ \frac{\xi_0}{(1 - \xi_2)^2} + (2d_1 + e_1) \frac{4\xi_1^2}{(1 - \xi_2)^3} \right] \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(2)}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.90)$$

El límite de baja densidad de esta ecuación es

$$-c_{ij}(\mathbf{r}) \sim \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(0)}(\mathbf{r}) + \omega_i^{(0)} \otimes \omega_j^{(2)}(\mathbf{r}) + 2d_1 \omega_i^{(1)} \otimes \omega_j^{(1)}(\mathbf{r}) + 2e_1 \mathbf{w}_i^{(1)} \otimes \mathbf{w}_j^{(1)}(\mathbf{r}). \quad (2.91)$$

Comparando las ecuaciones (2.75) y (2.91) obtenemos  $d_1 = 1/2$  y  $e_1 = -1/2$ . Estos resultados determinan de forma completa el funcional  $\Phi^{(2)}$  como

$$\Phi^{(2)} = -n_0 \ln(1 - n_2) + \frac{n_1^2 - \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_1}{2(1 - n_2)}. \quad (2.92)$$

Reemplazando en la ecuación (2.90) los valores de las constantes obtenidos, y haciendo uso de

$$\tau_i \otimes \tau_j(u) = L_{ij} \Theta(\sigma_{ij} - |u|), \quad (2.93)$$

con

$$L_{ij}(u) = \begin{cases} \sigma_{ij} - \lambda_{ij}, & |u| \leq \lambda_{ij}, \\ \sigma_{ij} - |u|, & |u| > \lambda_{ij}, \end{cases} \quad (2.94)$$

y  $\lambda_{ij} \equiv |\sigma_i - \sigma_j|/2$ , se obtiene la siguiente expresión para la función de correlación directa del fluido uniforme:

$$c_{ij}(\mathbf{r}) = [\chi^{(0)} + \chi^{(1)} S_{ij}(\mathbf{r}) + \chi^{(2)} V_{ij}(\mathbf{r})] f_{ij}(\mathbf{r}), \quad (2.95)$$

donde

$$\chi^{(0)} = \frac{1}{1 - \xi_2}, \quad (2.96)$$

$$\chi^{(1)} = \frac{2\xi_1}{(1 - \xi_2)^2} \quad (2.97)$$

$$\chi^{(2)} = \frac{\xi_0}{(1 - \xi_2)^2} + \frac{2\xi_1^2}{(1 - \xi_2)^3}, \quad (2.98)$$

y

$$S_{ij}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} [L_{ij}(x) + L_{ij}(y)] f_{ij}(\mathbf{r}), \quad (2.99)$$

$$V_{ij}(\mathbf{r}) = -L_{ij}(x) L_{ij}(y) f_{ij}(\mathbf{r}). \quad (2.100)$$

Se puede notar la similitud entre las ecuaciones (2.70) y (2.95). De hecho,  $V_{ij}(\mathbf{r})$  y  $S_{ij}(\mathbf{r})$  son el área y la longitud media (proporcional al perímetro) de la región de solapamiento (un rectángulo) de los cuadrados  $i$  y  $j$ , cuyos centros están separados por el vector  $\mathbf{r}$ .

### Cubos duros (3D)

La función de Mayer de dos cubos paralelos es

$$f_{ij}(\mathbf{r}) = -\Theta(\sigma_{ij} - |x|)\Theta(\sigma_{ij} - |y|)\Theta(\sigma_{ij} - |z|), \quad (2.101)$$

y, de acuerdo con (2.76) y (2.77), puede ser descompuesta como

$$-f_{ij}(\mathbf{r}) = \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(0)}(\mathbf{r}) + \omega_i^{(0)} \otimes \omega_j^{(3)}(\mathbf{r}) + \mathbf{w}_i^{(2)} \otimes \mathbf{w}_j^{(1)}(\mathbf{r}) + \mathbf{w}_i^{(1)} \otimes \mathbf{w}_j^{(2)}(\mathbf{r}), \quad (2.102)$$

donde los pesos se definen como

$$\omega_i^{(0)}(\mathbf{r}) \equiv \zeta_i(x)\zeta_i(y)\zeta_i(z), \quad (2.103)$$

$$\mathbf{w}_i^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv \left( \tau_i(x)\zeta_i(y)\zeta_i(z), \zeta_i(x)\tau_i(y)\zeta_i(z), \zeta_i(x)\zeta_i(y)\tau_i(z) \right), \quad (2.104)$$

$$\mathbf{w}_i^{(2)}(\mathbf{r}) \equiv \left( \zeta_i(x)\tau_i(y)\tau_i(z), \tau_i(x)\zeta_i(y)\tau_i(z), \tau_i(x)\tau_i(y)\zeta_i(z) \right), \quad (2.105)$$

$$\omega_i^{(3)}(\mathbf{r}) \equiv \tau_i(x)\tau_i(y)\tau_i(z). \quad (2.106)$$

Definiremos dos pesos más:

$$\omega_i^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{u} \cdot \mathbf{w}_i^{(1)}(\mathbf{r}), \quad \omega_i^{(2)}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{u} \cdot \mathbf{w}_i^{(2)}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{u} \equiv (1, 1, 1), \quad (2.107)$$

ya que los necesitaremos posteriormente. Se definen las densidades promediadas de la misma forma que en (2.42), cuyo límite uniforme es

$$\left( n_0(\mathbf{r}), \mathbf{n}_1(\mathbf{r}), \mathbf{n}_2(\mathbf{r}), n_3(\mathbf{r}) \right) \rightarrow (\xi_0, \xi_1 \mathbf{u}, \xi_2 \mathbf{u}, \xi_3) \quad (2.108)$$

(por lo que  $n_1(\mathbf{r}), n_2(\mathbf{r}) \rightarrow 3\xi_1, 3\xi_2$ ), con

$$(\xi_0, \xi_1, \xi_2, \xi_3) \equiv \sum_i (1, \sigma_i, \sigma_i^2, \sigma_i^3) \rho_i. \quad (2.109)$$

De acuerdo con estas definiciones la expresión en densidades promediadas de la densidad de energía libre (2.44) queda

$$\Phi = a_0 n_0 + a_1 n_1 n_2 + b_1 \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 + a_2 n_2^3 + b_2 n_2 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2 + c \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2, \quad (2.110)$$

donde, dado un vector  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ , hemos definido  $\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \equiv v_x^3 + v_y^3 + v_z^3$ . El término proporcional a  $c$  no aparece en las expresiones que se obtienen para el funcional de esferas duras [128] (véase la sección 2.4.2). Esto es lógico, ya que este término no es invariante frente a rotaciones, lo cual es una condición requerida para el sistema de esferas duras. Sin embargo el sistema de cubos paralelos no es invariante frente a rotaciones y sí lo es frente al intercambio de ejes del sistema de referencia, simetría que posee dicho término. Los términos proporcionales a  $a_2$ ,  $b_2$  y  $c$  son los únicos términos de orden tres independientes, y cualquier otro se obtiene como una combinación lineal de éstos.

Sustituyendo la expresión de  $\Phi$  en la ecuación (2.57) se obtiene

$$\begin{aligned} a'_0 &= \frac{1}{1 - n_3}, \\ a'_1 &= \frac{a_1}{1 - n_3}, \quad b'_1 = \frac{b_1}{1 - n_3}, \\ a'_2 &= \frac{2a_2}{1 - n_3}, \quad b'_2 = \frac{2b_2}{1 - n_3}, \quad c' = \frac{2c}{1 - n_3}, \end{aligned} \quad (2.111)$$

cuyas soluciones son

$$\begin{aligned} a_0 &= d_0 - \ln(1 - n_3), \\ a_1 &= \frac{d_1}{1 - n_3}, \quad b_1 = \frac{e_1}{1 - n_3}, \\ a_2 &= \frac{d_2}{(1 - n_3)^2}, \quad b_2 = \frac{e_2}{(1 - n_3)^2}, \quad c = \frac{\delta}{(1 - n_3)^2}, \end{aligned} \quad (2.112)$$

siendo  $d_0, d_1, e_1, d_2, e_2$  y  $\delta$  constantes de integración. Análogamente al caso  $D = 2$ , tomando el límite de densidad cero se obtiene  $d_0 = 0$ . Para determinar las restantes constantes hay que calcular la función de correlación directa del fluido uniforme insertando (2.110) en (2.45). De acuerdo con (2.112) se obtiene

$$\begin{aligned}
 -c_{ij} = & \frac{1}{1-\xi_3} \left\{ \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(0)} + \omega_i^{(0)} \otimes \omega_j^{(3)} + d_1 \left( \omega_i^{(1)} \otimes \omega_j^{(2)} + \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(1)} \right) \right. \\
 & + e_1 \left( \mathbf{w}_i^{(1)} \otimes \mathbf{w}_j^{(2)} + \mathbf{w}_i^{(2)} \otimes \mathbf{w}_j^{(1)} \right) \left. \right\} + \frac{\xi_2}{(1-\xi_3)^2} \left\{ 2(9d_2 + 2e_2) \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(2)} \right. \\
 & + 6(e_2 + \delta) \mathbf{w}_i^{(2)} \otimes \mathbf{w}_j^{(2)} + (3d_1 + e_1) \left( \omega_i^{(1)} \otimes \omega_j^{(3)} + \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(1)} \right) \left. \right\} \\
 & + \left[ (3d_1 + e_1) \frac{\xi_1}{(1-\xi_3)^2} + (9d_2 + 3e_2 + \delta) \frac{6\xi_2^2}{(1-\xi_3)^3} \right] \left( \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(3)} + \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(2)} \right) \\
 & + \left[ \frac{\xi_0}{(1-\xi_3)^2} + (3d_1 + e_1) \frac{6\xi_1\xi_2}{(1-\xi_3)^3} + (3d_2 + e_2) \frac{54\xi_2^3}{(1-\xi_3)^4} \right] \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(3)} \quad (2.113)
 \end{aligned}$$

(donde por claridad se ha omitido la dependencia en  $\mathbf{r}$ ). El límite de baja densidad de esta ecuación es

$$\begin{aligned}
 -c_{ij}(\mathbf{r}) \sim & \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(0)}(\mathbf{r}) + \omega_i^{(0)} \otimes \omega_j^{(3)}(\mathbf{r}) + d_1 \left( \omega_i^{(1)} \otimes \omega_j^{(2)}(\mathbf{r}) + \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(1)}(\mathbf{r}) \right) \\
 & + e_1 \left( \mathbf{w}_i^{(1)} \otimes \mathbf{w}_j^{(2)}(\mathbf{r}) + \mathbf{w}_i^{(2)} \otimes \mathbf{w}_j^{(1)}(\mathbf{r}) \right), \quad (2.114)
 \end{aligned}$$

que, al compararlo con (2.102), permite deducir  $d_1 = 0$  y  $e_1 = 1$ . A diferencia del caso  $D = 2$ ,  $\Phi$  no queda determinada todavía; quedan tres coeficientes por calcular. Por lo tanto hay que hacer uso del siguiente orden en el desarrollo en densidades de la función de correlación directa (véase la ecuación (2.58)), o sea, hay que calcular el diagrama

$$\begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \quad \circ \\ | \quad | \\ i \quad j \end{array}^k = f_{ij}(\mathbf{r}) f_{ik} \otimes f_{kj}(\mathbf{r}). \quad (2.115)$$

La convolución en la parte derecha de la ecuación anterior factoriza en tres integrales de la forma

$$\int \Theta(\sigma_{ik} - |t|) \Theta(\sigma_{kj} - |u - t|) dt \quad (u = x, y, z). \quad (2.116)$$

Estas integrales pueden ser calculadas de la misma forma que se hizo en (2.93) (reemplazando  $\sigma_i/2$  y  $\sigma_j/2$  por  $\sigma_{ik}$  y  $\sigma_{kj}$  respectivamente). De esta forma obtenemos

$$\begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \quad \circ \\ | \quad | \\ i \quad j \end{array}^k = f_{ij}(\mathbf{r}) [\sigma_k + L_{ij}(x)] [\sigma_k + L_{ij}(y)] [\sigma_k + L_{ij}(z)], \quad (2.117)$$

que insertado en (2.58) da como resultado

$$-c_{ij}(\mathbf{r}) = -f_{ij}(\mathbf{r}) - \xi_3 f_{ij}(\mathbf{r}) + 3\xi_2 R_{ij}(\mathbf{r}) + 3\xi_1 S_{ij}(\mathbf{r}) + \xi_0 V_{ij}(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\rho^2), \quad (2.118)$$

con

$$R_{ij}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{3}[L_{ij}(x) + L_{ij}(y) + L_{ij}(z)]f_{ij}(\mathbf{r}), \quad (2.119)$$

$$S_{ij}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{3}[L_{ij}(x)L_{ij}(y) + L_{ij}(x)L_{ij}(z) + L_{ij}(y)L_{ij}(z)]f_{ij}(\mathbf{r}), \quad (2.120)$$

$$V_{ij}(\mathbf{r}) = -L_{ij}(x)L_{ij}(y)L_{ij}(z)f_{ij}(\mathbf{r}), \quad (2.121)$$

que en términos de los pesos tienen la forma

$$R_{ij} = \frac{1}{3} \left\{ \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(1)} + \omega_i^{(1)} \otimes \omega_j^{(3)} + \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(2)} - \mathbf{w}_i^{(2)} \otimes \mathbf{w}_j^{(2)} \right\}, \quad (2.122)$$

$$S_{ij} = \frac{1}{3} \left\{ \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(2)} + \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(3)} \right\}, \quad (2.123)$$

$$V_{ij} = \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(3)}. \quad (2.124)$$

Por otro lado, la ecuación (2.113) tiene el siguiente desarrollo en densidades hasta primer orden:

$$\begin{aligned} -c_{ij} = & -f_{ij} - \xi_3 f_{ij} + \xi_2 \left\{ \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(1)} + \omega_i^{(1)} \otimes \omega_j^{(3)} \right. \\ & + 2(9d_2 + 2e_2)\omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(2)} + 6(e_2 + \delta)\mathbf{w}_i^{(2)} \otimes \mathbf{w}_j^{(2)} \left. \right\} \\ & + 3\xi_1 S_{ij} + \xi_0 V_{ij}. \end{aligned} \quad (2.125)$$

Comparando esta ecuación con (2.118), (2.122), (2.123) y (2.124) obtenemos  $2(9d_2 + 2e_2) = 1$  y  $6(e_2 + \delta) = -1$ , cuyas soluciones son  $d_2 = 5/54 + 2\delta/9$  y  $e_2 = -1/6 - \delta$ . Queda finalmente por determinar  $\delta$ . Este parámetro se obtiene a través del requerimiento de que el funcional tenga una correcta reducción dimensional, que se verá en la siguiente sección. No obstante, para el fluido uniforme la dependencia en  $\delta$  se cancela y obtenemos la siguiente expresión para la energía libre por unidad de volumen de una mezcla homogénea:

$$\Phi = -\xi_0 \ln(1 - \xi_3) + \frac{3\xi_1\xi_2}{1 - \xi_3} + \frac{\xi_2^3}{(1 - \xi_3)^2}, \quad (2.126)$$

así como la función de correlación directa

$$c_{ij}(\mathbf{r}) = [\chi^{(0)} + \chi^{(1)}R_{ij}(\mathbf{r}) + \chi^{(2)}S_{ij}(\mathbf{r}) + \chi^{(3)}V_{ij}(\mathbf{r})]f_{ij}(\mathbf{r}), \quad (2.127)$$

con

$$\chi^{(0)} = \frac{1}{1 - \xi_3}, \quad (2.128)$$

$$\chi^{(1)} = \frac{3\xi_2}{(1 - \xi_3)^2}, \quad (2.129)$$

$$\chi^{(2)} = \frac{3\xi_1}{(1 - \xi_3)^2} + \frac{6\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3}, \quad (2.130)$$

$$\chi^{(3)} = \frac{\xi_0}{(1 - \xi_3)^2} + \frac{6\xi_1\xi_2}{(1 - \xi_3)^3} + \frac{6\xi_2^3}{(1 - \xi_3)^4}. \quad (2.131)$$

### 2.4.4 Reducción dimensional

Por construcción, las teorías del funcional de la densidad son apropiadas para el estudio de fluidos inhomogéneos. La típica inhomogeneidad en la cual las diferentes teorías prueban su validez es la correspondiente a la fase sólida, aunque no es la única. En años recientes los fluidos confinados han recibido una gran atención, debido a los efectos que produce el confinamiento en las propiedades estructurales y dinámicas de éstos, así como en la marcada influencia que tienen en las transiciones de fase. Pero es precisamente bajo condiciones de gran confinamiento cuando las teorías del funcional de la densidad muestran sus limitaciones. Estas grandes inhomogeneidades pueden llegar a reducir en la práctica la dimensión del sistema; por ejemplo, un fluido entre dos paredes muy cercanas puede llegar a ser un sistema cuasibidimensional; un fluido en un poro muy estrecho de geometría cilíndrica se convierte en un sistema cuasiunidimensional, y la fase sólida, en la cual cada partícula puede ser considerada como si estuviese atrapada en una cavidad en la que no queda sitio para más partículas, puede considerarse un sistema de dimensión "cero". Está claro que si le imponemos al sistema estas restricciones, el funcional exacto en 3D debe reducirse a los funcionales exactos en 2D, 1D y 0D. Sin embargo esta propiedad de reducción dimensional no tiene por qué ser satisfecha por los funcionales aproximados; de hecho, ninguno de los funcionales clásicos (véase Evans en [50]) que se construyen a partir de la termodinámica y la estructura de la fase homogénea satisfacen esta propiedad tan restrictiva, ya que no hay nada en su construcción que fuerce a ello. Además, al contrario de lo que se considera usualmente (véase Evans en [50]), este es un requerimiento esencial para predecir las propiedades de la fase sólida, ya que, a pesar de que se obtengan resultados cuantitativamente correctos sobre la localización de la transición de solidificación, el sólido puede tener propiedades no físicas, como por ejemplo una densidad negativa de vacantes, o el que no diverja la energía libre en el límite de empaquetamiento máximo [136, 134].

#### Esferas duras

La TMF para esferas duras en 3 y 2 dimensiones da como resultado las densidades de exceso de energía libre dadas por las ecuaciones (2.73) y (2.63) respectivamente; para  $D = 1$  se conoce la solución exacta (ecuación (2.59)); finalmente, el exceso de energía libre en  $D = 0$  se puede obtener por un argumento estadístico. Supongamos una cavidad en la que no hay cabida para dos partículas. Su función de partición en la colectividad canónica será

$$Z_N = \begin{cases} 1, & N = 0, \\ Z_1 & N = 1, \\ 0 & N \geq 2. \end{cases} \quad (2.132)$$

La macrofunción de partición es, por definición,

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z_N}{N!} \exp(\beta\mu N) = 1 + Z_1 \exp(\beta\mu), \quad (2.133)$$

donde  $\mu$  es el potencial químico que garantiza el equilibrio entre la cavidad y un baño de partículas. El número de partículas y la presión del sistema se calculan a partir de  $\Xi$  según las ecuaciones

$$N = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}, \quad \beta P = \ln \Xi. \quad (2.134)$$

Por tanto, la energía libre de Helmholtz  $\beta \mathcal{F} = -\beta P + \beta \mu N$  es

$$\beta \mathcal{F} = \ln(1 - N) + N \ln \left[ \frac{N}{Z_1(1 - N)} \right]. \quad (2.135)$$

Para calcular la parte ideal de la energía libre hay que tener en cuenta que en un sistema de  $N$  partículas que no interaccionan y sin restricción alguna en el número de ocupación de la cavidad, la función de partición canónica es  $Z_N = (Z_1)^N$ . Haciendo uso de la ecuación (2.133) obtenemos

$$\Xi = \exp(Z_1 e^{\beta \mu}), \quad (2.136)$$

así que

$$\beta \mathcal{F}^{\text{id}} = -N + N \ln \frac{N}{Z_1}, \quad (2.137)$$

por lo que el exceso de energía libre  $\Phi^{(0)} \equiv \beta \mathcal{F}^{\text{ex}} = \mathcal{F} - \mathcal{F}^{\text{ex}}$  (usando las ecuaciones (2.137) y (2.135)) es

$$\beta \Phi^{(0)} = N + (1 - N) \ln(1 - N). \quad (2.138)$$

Este resultado depende sólo del número de ocupación de la cavidad  $N \leq 1$ .

Este límite 0D (en el sentido de imponer un perfil de densidad compatible con una cavidad de volumen accesible infinitamente pequeño, o sea,  $\rho(\mathbf{r}) = N\delta(\mathbf{r})$ ) se obtiene desde cualquier dimensión  $D$  a través del funcional [160, 156]

$$\Phi_1^{(D)} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial \Phi^{(0)}}{\partial \eta} \left[ s_D^{-1} \frac{\partial \eta}{\partial R} \right] = \int d\mathbf{r} \frac{\partial \Phi^{(0)}}{\partial \eta} \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}_1) \omega_D(|\mathbf{r}_1|), \quad (2.139)$$

mediante integración por partes. En la ecuación (2.139) el argumento de la función  $\Phi^{(0)}$  es  $\eta(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \Theta(R - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ , en lugar de  $N$ ;  $s_D$  es el área de la superficie molecular ( $s_1 = 2$ ,  $s_2 = 2\pi R$ ,  $s_3 = 4\pi R^2$ ), y la función peso  $\omega_D(|\mathbf{r}|) = s_D^{-1} \delta(R - |\mathbf{r}|)$ . De la ecuación (2.63) el exceso de energía libre en dimensión  $D$  puede ser expresado como

$$\Phi^{(D)} = \sum_{k=1}^D \Phi_k^{(D)}, \quad (2.140)$$

donde la primera contribución es precisamente (2.139). Para segmentos duros coincide con la forma exacta (2.59), mientras que para discos y esferas hay uno o dos términos

adicionales. Para que se obtenga el resultado exacto (2.138) en el límite 0D las contribuciones de los restantes términos deben desaparecer al imponer el perfil  $\rho(\mathbf{r}) = N\delta(\mathbf{r})$ . El término  $\Phi_3^{(3)}$  de la ecuación (2.63), que se obtiene mediante el formalismo de la TMF, contiene una divergencia negativa en el límite 0D [136], “estropeando” así la contribución exacta  $\Phi_1^{(3)}$ . En la referencia [136] se evita la divergencia mediante cambios “empíricos” en  $\Phi_3^{(3)}$ ; en particular se propone

$$\Phi_{3,\text{emp}}^{(3)} = \frac{n_2^3(1 - \xi^2)^3}{24\pi(1 - n_3)^2}, \quad (2.141)$$

donde  $\xi \equiv |\mathbf{n}_2/n_2|$ . El término  $\Phi_{3,\text{emp}}^{(3)}$  busca un compromiso entre dos criterios: el primero consiste en garantizar la máxima semejanza con la expresión que se obtiene de restarle al resultado exacto  $\Phi^{(0)}$  el límite 0D de la expresión  $\int d\mathbf{r}[\Phi_2^{(3)} + \Phi_3^{(3)}]$ , lo cual da como resultado  $\int d\mathbf{r}\Phi_{3,0D}^{(3)}$ , con  $\Phi_{3,0D}^{(3)} = (1/8\pi)n_2^3\xi(1 - \xi)^2/(1 - n_3)^2$ ; el segundo consiste en recobrar el término  $\Phi_3^{(3)}$  al hacer un desarrollo de (2.141) en  $\xi$  y truncar a segundo orden. Esto garantiza que se recupere la expresión de PY para la función de correlación directa. Con  $\Phi_{3,\text{emp}}^{(3)}$  se elimina la divergencia y se obtienen valores para los parámetros de la solidificación (las fracciones de empaquetamiento del fluido y del sólido en la transición, la presión, el parámetro de Lindemann y la concentración de vacantes) excelentes al compararlos con los resultados de simulación [136]; sin embargo no se recupera el deseado límite 0D.

Recientemente se ha propuesto una forma más sistemática de construir el funcional [160] partiendo sólo del requerimiento de que éste posea una correcta reducción dimensional. La propuesta consiste en la elección de perfiles de densidad compatibles con la condición de “no ocupación por dos esferas” de una cavidad  $D$ -dimensional.

Para la obtención del término  $\Phi_2^{(D)}$  se procede eligiendo el siguiente perfil de densidad:  $\rho(\mathbf{r}) = N_1\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + N_2\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)$ , con  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| < 2R$  y  $N = N_1 + N_2 \leq 1$ . Cuando este perfil se inserta en (2.139) para el caso  $D = 1$  se demuestra que  $\Phi^{(1)} = \Phi_1^{(1)}$ , obteniéndose el resultado exacto; cuando  $D > 1$  se cumple

$$\Phi_1^{(D)} = \Phi^{(0)}(N) - \xi_D(r_{12})[\Phi^{(0)}(N) - \Phi^{(0)}(N_1) - \Phi^{(0)}(N_2)], \quad (2.142)$$

donde  $\xi_D(r_{12})$  depende de la geometría de la cavidad. El siguiente paso es buscar una contribución  $\Phi_2^{(D)}$  que cancele el término proporcional a  $\xi_D(r_{12})$ . Además, el nuevo término,  $\Phi_2^{(D)}$ , debe hacerse cero para los perfiles  $\rho(\mathbf{r}) = N\delta(\mathbf{r})$  y el correspondiente a dos funciones delta separadas por una distancia mayor que  $2R$ . Esto lo cumple el funcional [160]

$$\Phi_2^{(D)} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial^2 \Phi^{(0)}}{\partial \eta^2} \prod_{i=1}^2 \int d\mathbf{r}_i w_D(r_i) P_D(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (2.143)$$

El núcleo  $P_D(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  viene determinado por el factor geométrico  $\xi_D$  de la ecuación (2.142). Para discos y esferas se obtiene

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 4\pi R^2 x(1 - x^2)^{1/2} \sin^{-1}(x), \quad x = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|/R, \quad (2.144)$$

$$P_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 8\pi R^3 x^2(R^2 - \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2). \quad (2.145)$$



Si se define el peso vectorial

$$\mathbf{w}_D(\mathbf{r}) = s_D^{-1} \delta(r - |\mathbf{r}|) \frac{\mathbf{r}}{R} \quad (2.146)$$

y la respectiva densidad promediada  $\mathbf{n}_D$ , las contribuciones  $\Phi_1^{(3)}$  y  $\Phi_2^{(3)}$  obtenidas (ecuaciones (2.139) y (2.143)) coinciden con las expresiones (2.73) y (2.63) resultantes de aplicar el formalismo de la TMF (véase la sección 2.4.2).

De hecho, se puede demostrar [160] que el funcional  $\Phi^{(2)} = \Phi_1^{(2)} + \Phi_2^{(2)}$ , que pretende describir un sistema de discos duros, tiene el límite correcto  $\Phi^{(0)}$  para una clase bastante amplia de perfiles de densidad. En particular se cumple para aquellos perfiles compatibles con la descripción de cavidades que sólo puedan contener un disco y que además contengan un punto ("punto pivote") que siempre solape con éste para cualquier configuración. Sin embargo, hay "casos perdidos" (perfiles de densidad compatibles con el límite 0D, pero que insertados en  $\Phi^{(2)}$  no implican  $\Phi^{(2)} \rightarrow \Phi^{(0)}$ ) para los cuales las cavidades no contienen un "punto pivote" (ejemplo: las paredes de la cavidad forman un triángulo equilátero de longitud  $3^{1/2} < L/R < 2(1 + 3^{1/2})$ ). Si se introduce en  $\Phi^{(2)}$  un perfil del tipo  $\rho(x, y) = \rho(x)\delta(y)$  se recupera el límite exacto  $\Phi^{(1)}$ .

Finalmente se consideran los perfiles del tipo  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 N_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ , con  $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| < 2R$  y  $N = N_1 + N_2 + N_3 \leq 1$ . En el caso en que éstos no sean compatibles con los "casos perdidos", el término que hay que añadir a  $\Phi_1^{(3)} + \Phi_2^{(3)}$  para que se recupere el límite  $\Phi^{(0)}$  es

$$\Phi_3^{(3)} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial^3 \Phi^{(0)}}{\partial \eta^3} \omega_3(r_i) Q(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3). \quad (2.147)$$

El núcleo  $Q(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ , que encierra las propiedades geométricas, se hace cero en particular para  $\rho(\mathbf{r}) = N\delta(\mathbf{r})$  y  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(x)\delta(y)\delta(z)$ , lo cual hace que se cumpla  $\Phi^{(3)} \rightarrow \Phi^{(0)}$  y  $\Phi^{(3)} \rightarrow \Phi^{(1)}$ , respectivamente. El funcional (2.147) da contribución sólo en los casos en los que hay un triple solapamiento entre las esferas, pero éstos precisamente son los "casos perdidos". Por este motivo el límite uniforme de  $\Phi^{(3)}$  da una ecuación de estado muy pobre (si se compara con la que se obtiene de la teoría de la partícula escalada). Además de esto, la ecuación (2.147) es muy complicada para usarse en la práctica. Por eso en [136] se ha derivado una forma semiempírica de  $\Phi^{(3)}$ , aproximando  $Q(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  por su desarrollo de Taylor para cavidades muy estrechas y renormalizándola de tal forma que recupere la ecuación de estado por la vía de la compresibilidad, según la aproximación de Percus-Yevick. El resultado es

$$Q^{\text{aprox}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = 12\pi^2 [\mathbf{r}_1 \cdot (\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3)]^2. \quad (2.148)$$

Resumiendo, en esta aproximación el funcional  $\Phi^{(3)}$  está libre de divergencias; se hace cero para perfiles extremadamente confinados en dos direcciones; recupera el límite exacto  $\Phi^{(1)}$ , y puede ser expresado en términos de densidades promediadas de tipo tensorial, lo cual lo hace accesible a los cálculos. En concreto, el término  $\Phi_3^{(3)}$  se puede expresar como

$$\Phi_3^{(3)} = \frac{9}{8\pi} \frac{\det N_2}{(1 - n_3)^2}, \quad (2.149)$$

donde  $N_2 = \sum_i \rho_i \otimes \Omega_i^{(2)}$ , con  $\Omega_i^{(2)}$  la matriz peso definida como

$$\left(\Omega_i^{(2)}\right)_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \frac{x_\mu x_\nu}{R_i^2} \delta(R_i - |\mathbf{r}|), \quad (2.150)$$

donde  $x_\mu$  son las coordenadas del vector  $\mathbf{r}$ .

Una teoría alternativa a la teoría de Rosenfeld [128], basada en el mismo criterio de imponer un funcional de exceso de energía libre cuya densidad sea una función de diferentes densidades promediadas con pesos de una partícula, es la teoría de Kierlik y Rosinberg [64, 65].

En esta teoría se postula que la densidad de exceso de energía libre de la fase no uniforme viene dada por la expresión que se obtiene de la teoría de la partícula escalada para un fluido uniforme (la forma PY) [125], o sea,

$$\Phi^{(3)} = \Phi_{PY} = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2}{1 - n_3} + \frac{n_2^3}{24\pi(1 - n_3)^2}. \quad (2.151)$$

El siguiente paso [64] es requerir que esta expresión sea capaz de generar la función de correlación directa PY en el límite uniforme. Bajo este requerimiento se obtienen los siguientes pesos:

$$\omega_i^{(3)}(r) = \Theta(R_i - r), \quad (2.152)$$

$$\omega_i^{(2)}(r) = \delta(R_i - r), \quad (2.153)$$

$$\omega_i^{(1)}(r) = \frac{1}{8\pi} \delta'(R_i - r), \quad (2.154)$$

$$\omega_i^{(0)}(r) = -\frac{1}{8\pi} \delta''(R_i - r) + \frac{1}{2\pi r} \delta'(R_i - r), \quad (2.155)$$

donde las tildes denotan derivadas con respecto a  $r$ . Como se observa, esta teoría no requiere introducir pesos de carácter vectorial, y en el límite uniforme las  $n_\alpha$  son idénticas a las de la teoría de Rosenfeld. Se ha demostrado además [111] que la teoría de Kierlik y Rosinberg es completamente equivalente a la teoría de Rosenfeld en el sentido de que los funcionales de exceso de energía libre que ambas definen son idénticos, si bien están expresados de distinto modo.

González y colaboradores [44] han propuesto un método de obtener  $\Phi^{(D)}$  para una mezcla de esferas duras de radios  $R_i$  ( $i = 1, \dots, c$ ) mediante la aplicación de un operador diferencial (cuyas derivadas son respecto a  $R_i$ ) a una función generadora. En concreto,

$$\Phi^{(D)} = \mathcal{D}_R^{(D)} G(\mathbf{r}; \{\rho_i, R_i\}), \quad (2.156)$$

donde  $G(\mathbf{r}; \{\rho_i, R_i\})$  es la función generadora, que depende de los radios  $R_i$  de las partículas, y  $\mathcal{D}_R^{(D)}$  es un operador diferencial de orden  $D$  que viene dado por la expresión

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_R^{(D)} = & a_1 \sum_i \frac{1}{R_i^2} \frac{\partial}{\partial R_i} + a_2 \sum_i \frac{1}{R_i} \frac{\partial}{\partial R_i} \left( \sum_j \frac{\partial}{\partial R_j} \right) \\ & + a_3 \sum_i \frac{\partial}{\partial R_i} \left[ \sum_j \frac{\partial}{\partial R_j} \left( \sum_k \frac{\partial}{\partial R_k} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.157)$$

En [44] se propone como función generadora

$$G = [1 - \eta(\mathbf{r}; \{\rho_i, R_i\})] [\ln[1 - \eta(\mathbf{r}; \{\rho_i, R_i\})] - 1], \quad (2.158)$$

donde  $\eta(\mathbf{r}; \{\rho_i, R_i\}) = \sum_i \int d\mathbf{r}' \rho_i(\mathbf{r}') \omega_i^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  es la densidad promediada, que no es sino la fracción de empaquetamiento local. Esta elección está motivada por el hecho de que  $1 - \eta(\mathbf{r}; \{\rho_i, R_i\})$  es la fracción de volumen libre del sistema, con lo que  $G$  resulta ser la densidad de energía libre de un gas ideal que ocupa el volumen libre dejado por las partículas del sistema. Los coeficientes  $a_i$  se calculan imponiendo la condición

$$\Phi^{(D)}(\{\rho_i\}) = \mathcal{D}^{(D)} G(\mathbf{r}; \{\rho_i, R_i\}) \Big|_{\rho_i(\mathbf{r})=\rho_i}, \quad (2.159)$$

donde  $\Phi^{(D)}(\{\rho_i\})$  se supone conocida (se escoge  $\Phi_{CS}$  o  $\Phi_{PY}$  en  $D = 3$ ). Procediendo de esta forma para el caso unicomponente y eligiendo  $\Phi^{(D)}(\rho) = \Phi_{PY}$  se obtiene

$$a_1 = \frac{1}{6\pi}, \quad a_2 = 0, \quad a_3 = \frac{1}{24\pi}, \quad (2.160)$$

o sea,

$$\Phi^{(3)} = \left( \frac{1}{3} n_0 - \frac{4n_1}{3R} \right) \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2}{1 - n_3} + \frac{n_2^3}{24\pi(1 - n_3)^2}, \quad (2.161)$$

con las densidades promediadas

$$n_3 = \eta, \quad n_2 = \eta', \quad n_1 = \frac{1}{8\pi} \eta'', \quad n_0 = -\frac{1}{8\pi} \eta''' + \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\eta'}{R} \right)'. \quad (2.162)$$

Mediante el requerimiento de reducción dimensional

$$\mathcal{F}^{\text{ex}} = \int d\mathbf{r} \Phi^{(3)} = \mathcal{D}_R^{(3)} \int d\mathbf{r} G(\eta) = N + (1 - N) \ln(1 - N) \quad (2.163)$$

al imponer el perfil de densidad  $\rho(\mathbf{r}) = N\delta(\mathbf{r})$ , se obtienen unos valores de los coeficientes  $a_i$  tales que coinciden con (2.160), por lo que el funcional (2.161) cumple con la reducción dimensional 3D→0D. Sin embargo, al imponer los perfiles  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(x)\delta(y)\delta(z)$  y  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(x, y)\delta(z)$  no se recuperan ni el funcional  $\Phi^{(1)}$  (ecuación (2.59)), ni la densidad de energía libre en el límite uniforme resultante de aplicar la teoría de la partícula escalada a un sistema de discos duros.

Aplicando la versión bidimensional del operador  $\mathcal{D}_R^{(D)}$  a la función generadora  $G$  y eligiendo los  $a_i$  de tal forma que cumplan con la reducción dimensional 2D→0D, se obtiene el funcional  $\Phi^{(2)}$  de la teoría de Rosenfeld (ecuación (2.73)).

Si se calcula la función de correlación directa en 3D a partir de (2.161) se obtiene

$$c(r) = c_{PY}(r) + \frac{2}{3} \frac{1}{1 - \eta} \frac{r}{\sigma} \Theta \left( 1 - \frac{r}{\sigma} \right) - \frac{1}{6} \frac{1}{1 - \eta} \delta \left( 1 - \frac{r}{\sigma} \right), \quad (2.164)$$



con  $\sigma = 2R$ . Como se observa, no se recupera el límite  $c_{PY}$  y, además, la función de correlación directa tiene una contribución no física proporcional a una función delta en  $r = \sigma$ . Esta es la causa por la cual cuando se aplica este funcional al estudio de perfiles de densidad generados por la interacción pared-fluido se observa una discontinuidad en  $z = \sigma$  ausente en los resultados de simulación [44]. Esto refuerza la opinión generalizada de que para que una teoría del funcional de la densidad dé una descripción adecuada de los perfiles de densidad en situaciones de alta inhomogeneidad debe generar una función de correlación directa lo suficientemente precisa.

### Cubos duros paralelos

En el caso del fluido de cubos duros paralelos [24], precisamente el imponer que el funcional en 3D (2.112) se reduzca adecuadamente a los funcionales en 2D (2.92) y 1D (2.59) siempre que los perfiles de densidades sean consistentes con las dimensiones respectivas, permite determinar la constante  $\delta = 1/3$ , que quedaba indeterminada en la expresión para  $\Phi^{(3)}$ . El funcional para cubos duros paralelos queda entonces completamente determinado mediante este requerimiento como

$$\Phi = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}{1 - n_3} + \frac{n_2^3 - 3n_2 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2 + 2\mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2}{6(1 - n_3)^2}. \quad (2.165)$$

Para ver cómo ocurre esto consideremos primero la reducción dimensional 3D  $\rightarrow$  2D. Definamos un conjunto de funciones densidad cuasibidimensionales  $\rho_i(x, y, z)$  con soporte en el intervalo  $|z| < \sigma_i/2$ . De acuerdo con la definición de las densidades promediadas (2.42) es fácil ver que para este conjunto de funciones densidad se cumple

$$\begin{aligned} n_{2,z}^{(3)} &= -\frac{1}{2} \text{sign } z \frac{\partial n_3^{(3)}}{\partial z}, & n_{1,x}^{(3)} &= -\frac{1}{2} \text{sign } z \frac{\partial n_{2,y}^{(3)}}{\partial z}, \\ n_{1,y}^{(3)} &= -\frac{1}{2} \text{sign } z \frac{\partial n_{2,x}^{(3)}}{\partial z}, & n_0^{(3)} &= -\frac{1}{2} \text{sign } z \frac{\partial n_{1,z}^{(3)}}{\partial z} \end{aligned}$$

(el superíndice  $(D)$  indica la dimensión) y, por lo tanto, (2.165) puede ser escrito (el numerador del último término de la ecuación (2.165) es igual a  $6n_{2,x}^{(3)}n_{2,y}^{(3)}n_{2,z}^{(3)}$ ) como

$$\Phi^{(3)} = -\frac{1}{2} \text{sign } z \frac{\partial}{\partial z} \left[ -n_{1,z}^{(3)} \ln(1 - n_3^{(3)}) + \frac{n_{2,x}^{(3)} n_{2,y}^{(3)}}{1 - n_3^{(3)}} \right]. \quad (2.166)$$

Así pues

$$\begin{aligned} \beta F^{\text{ex}} &= \iiint dx dy dz \Phi^{(3)} \\ &= \iint dx dy \left[ -n_{1,z}^{(3)}(x, y, 0) \ln[1 - n_3(x, y, 0)] + \frac{n_{2,x}^{(3)}(x, y, 0) n_{2,y}^{(3)}(x, y, 0)}{1 - n_3(x, y, 0)} \right]. \end{aligned} \quad (2.167)$$

Si ahora elegimos el perfil de densidad  $\rho_i(x, y, z) = \rho_i(x, y)\delta(z)$ , entonces, de acuerdo con las definiciones (2.42), obtenemos  $n_3^{(3)}(x, y, 0) = n_2^{(2)}(x, y)$ ,  $n_{2,x}^{(3)}(x, y, 0) = n_{1,y}^{(2)}(x, y)$  y

$n_{1,z}^{(3)}(x, y, 0) = n_0^{(2)}(x, y)$ , y como resultado de esto el integrando en (2.167) es simplemente  $\Phi^{(2)}$ , que viene dado por (2.73).

Si consideramos ahora funciones densidad cuasiunidimensionales, o sea funciones  $\rho_i(x, y, z)$  con soporte en  $|z| < \sigma_i/2$ ,  $|y| < \sigma_i/2$ , entonces se satisfacen dos relaciones más entre las densidades promediadas, a saber

$$n_{2,y}^{(3)} = -\frac{1}{2} \text{sign } y \frac{\partial n_3^{(3)}}{\partial y}, \quad n_{1,z}^{(3)} = -\frac{1}{2} \text{sign } y \frac{\partial n_{2,x}^{(3)}}{\partial y}. \quad (2.168)$$

Con ayuda de estas relaciones podemos escribir

$$\Phi^{(3)} = \left(-\frac{1}{2}\right)^2 \text{sign}(yz) \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} \left[ -n_{2,x}^{(3)} \ln(1 - n_3^{(3)}) \right], \quad (2.169)$$

así que (2.167) puede ser transformada en

$$\beta F^{\text{ex}} = \int dx \left\{ -n_{2,x}^{(3)}(x, 0, 0) \ln[1 - n_3^{(3)}(x, 0, 0)] \right\}. \quad (2.170)$$

Otra vez, eligiendo  $\rho_i(x, y, z) = \rho_i(x) \delta(y) \delta(z)$ , el integrando de la ecuación (2.170) se convierte en  $\Phi^{(1)}$ . Queda demostrada la reducción dimensional  $3D \rightarrow 2D \rightarrow 1D$ .

Finalmente, una última relación se satisface entre las densidades promediadas cuando las funciones densidad son compatibles con funciones de soporte  $[-\sigma_i/2, +\sigma_i/2]$  en las tres coordenadas (densidades del tipo cuasi-0D):

$$n_{2,x}^{(3)} = -\frac{1}{2} \text{sign } x \frac{\partial n_3^{(3)}}{\partial x}, \quad (2.171)$$

lo que hace posible expresar

$$\Phi^{(3)} = \left(-\frac{1}{2}\right)^3 \text{sign}(xyz) \frac{\partial^3}{\partial z \partial y \partial x} \Phi^{(0)}(n_3^{(3)}), \quad (2.172)$$

con  $\Phi^{(0)}$  definido por la ecuación (2.138). Entonces la ecuación (2.170) se transforma en

$$\beta F^{\text{ex}} = \Phi^{(0)}(n_3^{(3)}(0, 0, 0)). \quad (2.173)$$

Para  $\rho_i(x, y, z) = N \delta(x) \delta(y) \delta(z)$ ,  $n_3(0, 0, 0) = N$  y (2.173) es el exceso de energía libre dado por la ecuación (2.138). Se demuestra así la correcta reducción dimensional  $3D \rightarrow 0D$ .

Podemos sacar más partido de la ecuación (2.172), pero antes de todo, distingamos las tres longitudes de las aristas del cubo, considerándolos como paralelepípedos duros. Entonces  $n^{(3)}$  debe ser redefinido con el peso  $\omega_i^{(3)} \equiv \tau_i^x(x) \tau_i^y(y) \tau_i^z(z)$ , donde

$$\tau_i^\mu(x_\mu) \equiv \Theta \left( \frac{\sigma_i^{(\mu)}}{2} - |x_\mu| \right). \quad (2.174)$$

La transformación hace uso de la identidad

$$-\frac{1}{2}\text{sign } x_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} \tau_i^\mu(x_\mu) = \frac{\partial}{\partial \sigma_i^{(\mu)}} \tau_i^\mu(x_\mu), \quad (2.175)$$

la cual implica que la ecuación (2.172) puede ser escrita como

$$\Phi^{(3)} = \mathcal{D}_z \mathcal{D}_y \mathcal{D}_x \Phi^{(0)}(n_3^{(3)}), \quad (2.176)$$

donde hemos introducido el operador diferencial

$$\mathcal{D}_\mu \equiv \sum_i \frac{\partial}{\partial \sigma_i^{(\mu)}}. \quad (2.177)$$

La fórmula (2.176) representa el mismo funcional que (2.166), que (2.169) o que (2.172) para perfiles de densidades cuasibidimensionales, cuasiunidimensionales o compatibles con una cavidad donde no hay cabida para dos partículas; sin embargo (2.176) es también válida para un perfil de densidad arbitrario, lo que permite construir el funcional correspondiente a la dimensión  $D$  a partir de  $\Phi^{(0)}$  como

$$\Phi^{(D)} = \mathcal{D}_D \cdots \mathcal{D}_1 \Phi^{(0)}(n_D^{(D)}), \quad (2.178)$$

donde  $n_D^{(D)}$  es la fracción de volumen local ocupada en dimensión  $D$ . Así que la función  $\Phi^{(0)}$  es una especie de función generadora a partir de la cual se obtiene el funcional de exceso de energía libre en cualquier dimensión.

La ecuación (2.178) sugiere una generalización de la teoría. Por ejemplo, consideremos un sistema de cilindros duros paralelos orientados en la dirección del eje  $z$ . Es claro que la reducción dimensional  $3D \rightarrow 2D$  elimina la coordenada  $z$  transformando el sistema en otro de discos duros. Por lo tanto, si  $\Phi_{\text{HS}}^{(2)}$  es el funcional que se obtiene según la TMF (por ejemplo los propuestos en [160, 44]), el correspondiente funcional de medidas fundamentales para cilindros duros paralelos se puede derivar de  $\tilde{\Phi}_{\text{HS}}^{(2)}$ , que es el mismo funcional pero con los pesos multiplicados por  $\Theta(L/2 - |z|)$  (siendo  $L$  la longitud del cilindro) y la densidad bidimensional de los discos reemplazada por la densidad tridimensional de los cilindros. La derivación se obtendría simplemente mediante la ecuación

$$\Phi_{\text{cyl}} = \frac{\partial \tilde{\Phi}_{\text{HS}}^{(2)}}{\partial L}. \quad (2.179)$$

Este funcional puede ser generalizado a una mezcla de cilindros paralelos, lo cual puede ser útil para el estudio analítico de la influencia de la polidispersidad en el diagrama de fases de los cristales líquidos.

Otra ventaja evidente que se puede sacar de la ecuación (2.178) es que la función de correlación directa en dimensión  $D$  se puede obtener mediante la ecuación

$$c^{(D)}(r) = \mathcal{D}_D \cdots \mathcal{D}_1 c^{(0)}(r), \quad (2.180)$$

donde  $c^{(0)}(r) = \frac{1}{1 - n_D^{(D)}}$  es la segunda derivada de la energía  $\Phi^{(0)}$  con respecto a su único argumento  $n_D^{(D)}$ .

## Capítulo 3

# Funcionales de la densidad para cristales líquidos

### 3.1 Introducción

Tradicionalmente han sido usadas dos aproximaciones diferentes en el cálculo de la función de distribución de densidad para explicar la estabilidad de las fases líquido cristalinas. La primera, cuya formulación original se debe a Onsager [104], atribuye la existencia de las diferentes mesofases a las fuerzas repulsivas anisótropas debidas a la geometría de las moléculas, que no pueden solapar (volumen excluido). La segunda, siguiendo las ideas de Maier y Saupe [81], explica la estabilidad de las fases orientacionalmente ordenadas como resultado de las fuerzas atractivas anisótropas entre las moléculas. En los sistemas simples el efecto de volumen excluido es el responsable de la transición fluido-sólido, mientras que las interacciones atractivas favorecen la separación gas-líquido [10, 163]. Sin embargo, en los cristales líquidos los dos mecanismos parecen ser importantes, y no está del todo claro cuál de ellos es el dominante [90, 42].

En este capítulo se muestran dos modelos de cristales líquidos. El primero de ellos, basado en la teoría de perturbaciones y el funcional de la densidad, tiene en cuenta las dos contribuciones (el efecto de volumen excluido y la interacción anisótropa de naturaleza atractiva) en la descripción de un cristal líquido con fase esméctica A. El segundo de ellos sigue la idea del modelo de Zwanzig [178], en el que las moléculas no rotan libremente sino que, por el contrario, sus posibles orientaciones están restringidas a un número finito. Su construcción se basa en la TMF, que permite describir las fases inhomogéneas como la esméctica A. En este modelo sólo existe interacción de volumen excluido entre las partículas (paralepípedos).

### 3.2 Funcional WDA

La fase esméctica A está caracterizada por una densidad de probabilidad de una partícula  $\rho(\mathbf{r}, \omega)$  que depende tanto de la posición de su centro de masas  $\mathbf{r}$  como de su orientación  $\omega$ . Siguiendo la filosofía de la teoría de perturbaciones para el funcional de energía libre

$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r}, \omega)]$ , el potencial de interacción intermolecular  $V(1, 2)$  se separa en una contribución repulsiva y otra atractiva:

$$V(1, 2) = V_R(1, 2) + V_A(1, 2), \quad (3.1)$$

donde los números 1 y 2 simbolizan la dependencia espacial y angular de las dos partículas. Entonces podemos escribir el funcional como [93]

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_R + \frac{1}{2} \int d1 d2 \rho(1) V_A(1, 2) \rho(2), \quad (3.2)$$

donde  $\mathcal{F}_R$  representa la contribución a la energía libre debida a las fuerzas puramente repulsivas más la contribución del gas ideal

$$\mathcal{F}_{id} = k_B T \int d1 \rho(1) [\log \rho(1) - 1]. \quad (3.3)$$

Si tenemos en cuenta sólo la contribución del gas ideal obtenemos el modelo de McMillan y Kobayashi [92, 67]; sin embargo, los efectos de las repulsiones intermoleculares dan una contribución considerable a la energía libre en el rango de densidades típico de un líquido.

En el estudio de las interfases de un nemático Telo da Gama [164] describió estas interacciones repulsivas a través del modelo simple de esfera dura:

$$\mathcal{F}_R = \mathcal{F}_{id} + \Delta \mathcal{F}_{HS}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.4)$$

donde el término de interacción  $\Delta \mathcal{F}_{HS}$  es un funcional local de la densidad de una partícula promediada en ángulos  $\rho(\mathbf{r}) = \int d\omega \rho(\mathbf{r}, \omega)$ . Escalando las esferas en una dirección (eje  $z$ ) se puede demostrar que la expresión (3.4) es válida también para un sistema de elipsoides perfectamente alineados [93, 74, 47]. Denotaremos el eje mayor del elipsoide paralelo a la dirección de alineamiento y los perpendiculares a ella como  $\sigma_{\parallel}$  y  $\sigma_{\perp}$  respectivamente. De esta forma nuestro sistema de referencia tiene en cuenta de manera aproximada la asimetría de la molécula (aunque una forma más realista de hacerlo sería tomar las longitudes  $\sigma_{\parallel}$  y  $\sigma_{\perp}$  como un funcional de la densidad de probabilidad angular de una partícula  $\hat{f}(\omega)$ ).

Si se quieren tener en cuenta las correlaciones del sistema de referencia adecuadamente es mejor evaluar  $\Delta \mathcal{F}_{HS}$  usando el funcional de la densidad promediada (WDA) desarrollado por Tarazona que se ha descrito en 2.4.2. Según esta aproximación

$$\Delta \mathcal{F}_{HS} = k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \Delta \Psi_{HS}(\bar{\rho}(\mathbf{r})), \quad (3.5)$$

donde  $k_B T \Delta \Psi_{HS}(\bar{\rho})$  es el exceso de energía libre por partícula de una fase uniforme de densidad  $\bar{\rho}$ . Teniendo en cuenta el escalamiento en una dirección del sistema de esferas duras tenemos que la densidad promedio  $\bar{\rho}$  viene dada ahora por

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int ds w(|\mathbf{s}|; \bar{\rho}(\mathbf{r}) \sigma^3) \rho(\mathbf{r} + \hat{\sigma} \mathbf{s}), \quad (3.6)$$



donde  $w$  es la función peso adimensional que depende de la distancia en unidades reducidas  $\mathbf{s} = \mathbf{r}'/\sigma$  y de la densidad reducida  $\bar{\rho}(\mathbf{r})\sigma^3$  en la posición  $\mathbf{r}$ . El diámetro de esfera dura equivalente  $\sigma$  satisface  $\sigma^3 = \sigma_{\perp}^2 \sigma_{\parallel}$ , que es el volumen de un elipsoide de revolución. En (3.6)  $\hat{\sigma}$  denota el tensor diagonal de rango 2 con componentes  $\sigma_{\perp}, \sigma_{\perp}$  y  $\sigma_{\parallel}$  en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  respectivamente. En (3.5) se toma el exceso de energía libre por partícula  $\Delta\Psi$  en la aproximación de Carnahan-Starling:

$$\Delta\Psi_{\text{HS}}(\bar{\rho}) = \frac{\eta(4 - 3\eta)}{(1 - \eta)^2}, \quad \eta = \frac{\pi\bar{\rho}\sigma^3}{6}. \quad (3.7)$$

El potencial atractivo  $V_A(1, 2)$  entre dos moléculas asimétricas puede ser desarrollado en armónicos esféricos en el sistema de referencia del laboratorio [45] según

$$V_A(1, 2) = \sum_{l_1 l_2 l} \sum_{m_1 m_2 m} V_A(l_1 l_2 l; r_{12}) C(l_1 l_2 l; m_1 m_2 m) Y_{l_1 m_1}(\omega_1) Y_{l_2 m_2}(\omega_2) Y_{lm}^*(\omega), \quad (3.8)$$

donde  $V_A(l_1 l_2 l; r_{12})$  son los coeficientes del desarrollo, cuya dependencia es sólo radial ( $r_{12} = |\mathbf{r}_{12}| \equiv |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$  es la distancia interpartícula);  $C(l_1 l_2 l; m_1 m_2 m)$  son los coeficientes de Clebsh-Gordan;  $\{Y_{lm}(\omega)\}$  es el conjunto de armónicos esféricos (el asterisco denota la conjugación compleja);  $\omega_i$  representa la orientación de la partícula  $i$ , y  $\omega$  la orientación del vector que une los centros de masas de las dos partículas. Teniendo en cuenta la simetría de inversión de la molécula, al desarrollo sólo contribuirán los armónicos con  $l_i$  par. Si se trunca dicho desarrollo a segundo orden teniendo en cuenta que el potencial atractivo proviene de la interacción entre moléculas ligeramente asimétricas, los términos que dan la mayor contribución, en el sistema de coordenadas del laboratorio, son [167, 45]

$$\begin{aligned} V_A(1, 2) = & V_1(r_{12}) + V_2(r_{12})P_2(\cos \theta_1)P_2(\cos \theta_2) \\ & + V_3(r_{12})[P_2(\cos \theta_1)P_2(\cos \theta) + P_2(\cos \theta_2)P_2(\cos \theta)] \\ & + V_4(r_{12})P_2(\cos \theta_1)P_2(\cos \theta_2)P_2(\cos \theta), \end{aligned} \quad (3.9)$$

donde hemos definido

$$\begin{aligned} V_1(r_{12}) &= V_A(000; r_{12})C(000; 000), \\ V_2(r_{12}) &= V_A(220; r_{12})C(220; 000), \\ V_3(r_{12}) &= V_A(202; r_{12})C(202; 000) \\ &= V_A(022; r_{12})C(022; 000), \\ V_4(r_{12}) &= V_A(222; r_{12})C(222; 000) \end{aligned} \quad (3.10)$$

(no existe dependencia en el ángulo azimutal debido a la simetría axial la molécula);  $\theta_i$  es el ángulo entre el eje de simetría axial de la molécula  $i$  y el eje polar del sistema de referencia;  $\theta$  es el ángulo entre el radio vector  $\mathbf{r}_{12}$  que une los centros de masa de las moléculas y el eje polar, y  $P_2$  denota el polinomio de Legendre de segundo orden. La forma genérica de los coeficientes del desarrollo  $V_n(r)$ ,  $n = 1, 2, 3$ , es

$$V_n(r) = \begin{cases} \epsilon_n f(\sigma_n/r), & r \geq \sigma_n^*, \\ \epsilon_n \delta, & r < \sigma_n^*, \end{cases} \quad (3.11)$$

donde  $f(x)$  encierra la dependencia en distancias del potencial atractivo, siendo  $\sigma_n^*$  un diámetro efectivo de la molécula. Por ejemplo, en la aproximación sugerida por Weeks, Chandler y Andersen [174] para el tratamiento de fluidos simples,  $f(x)$  es de la forma Lennard-Jones con  $\sigma_n^* = 2^{1/6}\sigma_n$  y  $\delta = -1/4$ . Conociendo que las funciones  $V_n(r)$  representan los coeficientes del desarrollo en armónicos esféricos se espera que los valores de  $\sigma_n$  sean del orden del promedio angular del diámetro molecular, y este promedio es comparable al diámetro equivalente  $\sigma$ . Sin pérdida de generalidad elegimos  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma$ .

Teniendo en cuenta que en caso de que el perfil de densidad varíe sólo en la dirección  $z$ , como es el caso del esméctico de volumen o de un fluido nematogénico en presencia de una interfase plana, tendremos  $\rho(\mathbf{r}, \omega) = \rho(z, \omega)$ , la densidad promediada angularmente será  $\rho(z) = \int d\omega \rho(z, \omega)$  y el adecuado parámetro de orden orientacional será

$$q(z) = \int d\omega \hat{f}(z, \omega) P_2(\cos \theta) = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \hat{f}(z, \theta) P_2(\cos \theta), \quad (3.12)$$

donde  $\hat{f}(z, \theta) = \rho(z, \theta)/\rho(z)$  es la función de distribución angular normalizada. En términos de estos parámetros la energía libre por volumen del esméctico A de periodo  $d$  es

$$\begin{aligned} f_V \equiv \frac{\mathcal{F}}{V} &= \frac{k_B T}{d} \int_0^d \Phi(\rho(z), q(z)) \\ &= \frac{k_B T}{d} \int_0^d dz \rho(z) [\ln \rho(z) - 1 + \Delta \Psi_{\text{HS}}(\bar{\rho}(z)) - S_{\text{rot}}(z)] + e_{\text{MF}}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

donde  $e_{\text{MF}}$  denota la aproximación de campo medio para la contribución debida al potencial atractivo:

$$e_{\text{MF}} = \frac{1}{2d} \int_0^d dz \int d\omega \rho(z, \omega) V_{\text{eff}}(z, \omega), \quad (3.14)$$

siendo

$$V_{\text{eff}}(z, \omega) = \int d\mathbf{r}' d\omega' \rho(\mathbf{r}', \omega') V_A(\mathbf{r}, \omega, \mathbf{r}', \omega') \quad (3.15)$$

el potencial efectivo resultante de la interacción de una partícula con el resto del fluido. En coordenadas polares la ecuación anterior se escribe

$$V_{\text{eff}}(z, \theta) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz' \rho(z') 2\pi \int_0^\pi d\theta' \hat{f}(z', \theta') \int_{|z-z'|}^{\infty} dr_{12} r_{12} V_A(r_{12}, \theta, \theta'). \quad (3.16)$$

Sustituyendo  $V_A(r_{12}, \theta, \theta')$  de (3.9) en (3.16) y teniendo en cuenta la definición (3.12) obtenemos

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(z, \theta) &= 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz' \rho(z') \{ v_1(|z - z'|) + P_2(\theta) [q(z') (v_2(|z - z'|) \\ &\quad + v_4(|z - z'|)) + v_3(|z - z'|)] + q(z') v_3(|z - z'|) \}, \end{aligned} \quad (3.17)$$

donde las funciones  $v_i(z)$  vienen definidas por

$$v_i(z) = \begin{cases} \int_z^\infty dr_{12} r_{12} V_i(r_{12}), & i = 1, 2, \\ \frac{1}{2} \int_z^\infty dr_{12} r_{12} \left( 3 \left( \frac{z}{r_{12}} \right)^2 - 1 \right) V_i(r_{12}), & i = 3, 4. \end{cases} \quad (3.18)$$

Finalmente, utilizando la propiedad de periodicidad de los perfiles de densidad y del parámetro de orden

$$\rho(z + kd) = \rho(z), \quad q(z + kd) = q(z), \quad \text{para todo } k \text{ entero}, \quad (3.19)$$

y, teniendo en cuenta que  $\int_{-\infty}^{+\infty} = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \int_{kd}^{(k+1)d}$  y las ecuaciones (3.14) y (3.17), se obtiene

$$e_{\text{MF}} = \frac{\pi}{d} \int_0^d dz \rho(z) \int_0^d dz' \rho(z') \{ \mathcal{V}_1(|z - z'|) + q(z) [q(z') (\mathcal{V}_2(|z - z'|) + \mathcal{V}_4(|z - z'|)) + \mathcal{V}_3(|z - z'|)] + q(z') \mathcal{V}_3(|z - z'|) \}, \quad (3.20)$$

donde las funciones  $\mathcal{V}_i$  se definen como

$$\mathcal{V}_i(z) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} v_i(|z + kd|). \quad (3.21)$$

De la ecuación (3.20) se deduce que  $e_{\text{MF}}$  es un funcional de  $\rho(z)$  y  $q(z)$ .

En la ecuación (3.13)  $S_{\text{rot}}(z)$  representa la entropía rotacional local por partícula:

$$S_{\text{rot}}(z) = - \int d\omega \hat{f}(z, \omega) \ln[4\pi \hat{f}(z, \omega)]. \quad (3.22)$$

Se puede demostrar [93] que  $S_{\text{rot}}$  depende de  $z$  a través de una función universal del parámetro de orden  $S_{\text{rot}}(z) = S_{\text{rot}}(q(z))$ . Por tanto, basta con calcular  $S_{\text{rot}}(q)$  para un conjunto discreto de valores del parámetro de orden en el intervalo  $-1/2 < q < 1$  e interpolar numéricamente.

La forma más sencilla de calcular  $S_{\text{rot}}(q)$  es tomar el límite homogéneo de la densidad de energía libre  $\Phi(\rho(z), q(z))$  en la ecuación (3.13). Al hacerlo se obtiene

$$\Phi(\rho, q) = g(\rho) - S_{\text{rot}}(q) - \frac{h(\rho)}{2} q^2, \quad (3.23)$$

donde  $g(\rho)$  y  $h(\rho) > 0$  son funciones sólo de la densidad. Si se minimiza (3.23) con respecto a la función de distribución angular, bajo el requerimiento de su normalización a 1, se obtiene

$$\hat{f}(\cos \theta) = \frac{\exp[-h(\rho)q \cos^2 \theta]}{\int_{-1}^1 dx \exp[-h(\rho)qx^2]}. \quad (3.24)$$

Utilizando (3.24) y la definición del parámetro de orden (3.12) llegamos a la siguiente ecuación de consistencia:

$$q = \frac{1}{2} \left[ 3 \int_{-1}^1 dx x^2 \hat{f}(x) - 1 \right] = \frac{1}{2} \left[ 3 \frac{\int_0^1 dx x^2 \exp[-h(\rho)qx^2]}{\int_0^1 dx \exp[-h(\rho)qx^2]} - 1 \right], \quad (3.25)$$

que puede reescribirse en una forma más cómoda para el cálculo:

$$\frac{1}{\alpha} \left[ 1 - \frac{(\frac{3}{2}|\alpha|)^{1/2} \exp(-\frac{3}{2}\alpha)}{f[(\frac{3}{2}|\alpha|)^{1/2}]} \right] = 2q + 1, \quad (3.26)$$

donde  $\alpha = \frac{2}{3}h(\rho)q$ , y la función  $f(y)$  se define como

$$f(y) = \int_0^y dz \exp[\text{sign}(q)z^2]. \quad (3.27)$$

Usando la definición de la entropía (3.22) y la ecuación de consistencia (3.26) se obtiene

$$S_{\text{rot}}(q) = \alpha(1 - q) + \ln[1 - \alpha(2q + 1)]. \quad (3.28)$$

Para el cálculo de la tabla  $(q_i, S_{\text{rot}}(q_i))$ , con  $i = 1, \dots, N$ , se procede calculando primero el valor de  $\alpha$  para cada  $q_i$  según la ecuación (3.26) y sustituyéndolo en (3.28).

De las ecuaciones (3.13), (3.20) y del hecho de que  $S_{\text{rot}}$  es una función sólo de  $q$ , se llega a la conclusión que la energía libre por unidad de volumen es un funcional de  $\rho(z)$  y  $q(z)$ , que debe ser minimizado si se quieren encontrar los perfiles de equilibrio de la densidad y del parámetro de orden.

### 3.2.1 Extensión del modelo para el estudio de perfiles en una interfase

Supongamos que tenemos dos fases líquido-cristalinas de volumen, 1 y 2, coexistiendo a una determinada presión y temperatura. Éstas se caracterizan por sus densidades y parámetros de orden,  $\rho_1, q_1$  y  $\rho_2, q_2$ . En presencia de una interfase plana los perfiles de densidad y parámetro de orden  $\rho(z), q(z)$  varían de  $\rho(-\infty) = \rho_1, q(-\infty) = q_1$  a  $\rho(+\infty) = \rho_2, q(+\infty) = q_2$ , determinando la estructura de la interfase. La propiedad termodinámica quizás más importante que caracteriza una interfase es la tensión superficial, la cual se define según la ecuación

$$\gamma = \lim_{V \rightarrow \infty} \Gamma[\rho, q], \quad (3.29)$$

$$\Gamma[\rho, q] = \frac{\Omega - \Omega_V}{A} = \frac{\Omega + pV}{A} = \int dz \{ \Phi(\rho(z), q(z)) - \mu\rho(z) + p \}, \quad (3.30)$$

donde  $\Omega$  es el potencial macrocanónico, definido unívocamente por los perfiles  $\rho(z)$  y  $q(z)$  de equilibrio y el potencial químico de coexistencia entre las fases de volumen;  $\Omega_V$  es el potencial macrocanónico de la fase de volumen 1 ó 2;  $p$  es la presión de coexistencia;

$V$  el volumen del sistema;  $A$  el área de la superficie que separa ambas fases, y  $\Phi$  es la energía libre por unidad de volumen. En el equilibrio los perfiles  $\rho(z)$ ,  $q(z)$  son aquéllos que minimizan  $\gamma$ .

El funcional  $\Gamma[\rho, q]$  es muy útil para calcular la coexistencia en el caso en que una de las fases involucradas sea no uniforme (como es el esméctico de volumen). Esto se demuestra a continuación.

Las derivadas funcionales de  $\Gamma[\rho, q]$  con respecto a  $\rho$  y  $q$  son

$$\frac{\delta\Gamma[\rho, q]}{\delta\rho(z)} = \int dz' \left\{ \frac{\delta\Phi(\rho(z'), q(z'))}{\delta\rho(z)} - \mu\delta(z - z') \right\}, \quad (3.31)$$

$$\frac{\delta\Gamma[\rho, q]}{\delta q(z)} = \int dz' \frac{\delta\Phi(\rho(z'), q(z'))}{\delta q(z)}. \quad (3.32)$$

La igualdad a cero de las ecuaciones (3.30), (3.31) y (3.32) permite calcular los perfiles  $\rho(z)$ ,  $q(z)$  bajo las condiciones termodinámicas de presión y potencial químico constantes e iguales a  $p$  y  $\mu$  respectivamente. En el límite homogéneo las ecuaciones

$$\Gamma[\rho(z), q(z)] = \frac{\delta\Gamma[\rho(z), q(z)]}{\delta\rho(z)} = \frac{\delta\Gamma[\rho(z), q(z)]}{\delta q(z)} = 0 \quad (3.33)$$

se reducen a las conocidas definiciones de potencial químico y presión, más la minimización de la energía con respecto al parámetro de orden,

$$\frac{\partial\Phi(\rho, q)}{\partial\rho} = \mu_h(\rho, q) = \mu, \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial\Phi(\rho, q)}{\partial q} = 0, \quad (3.35)$$

$$\mu_h(\rho, q)\rho - \Phi(\rho, q) = p_h(\rho, q) = p, \quad (3.36)$$

que coinciden además con las condiciones que determinan la coexistencia entre el esméctico y otra fase de volumen.

De la ecuación (3.13) obtenemos, en el límite homogéneo, la densidad de energía libre

$$\Phi(\rho, q) = \rho(\ln \rho - 1) + \rho\Delta\Psi_{\text{HS}}(\rho) - \rho S_{\text{rot}}(q) + 2\pi\rho^2[\mathcal{P}_1(0) + q^2\mathcal{P}_2(0)], \quad (3.37)$$

donde las funciones  $\mathcal{P}_i$  se definen como

$$\mathcal{P}_i(z) = \int_z^\infty dz' v_i(z'). \quad (3.38)$$

De las ecuaciones (3.37), (3.34), (3.35) y (3.36) obtenemos los valores del potencial químico, la presión y el parámetro de orden para una densidad dada de la fase homogénea:

$$\mu_h = \ln \rho + \Delta\Psi_{\text{HS}}(\rho) + \rho \frac{d\Delta\Psi_{\text{HS}}(\rho)}{d\rho} - S_{\text{rot}}(q) + 4\pi\rho\mathcal{P}_1(0), \quad (3.39)$$

$$p_h = \rho + \rho^2 \frac{d\Delta\Psi_{\text{HS}}(\rho)}{d\rho} + 2\pi\rho^2[\mathcal{P}_1(0) + q^2\mathcal{P}_2(0)], \quad (3.40)$$

$$0 = -\rho \frac{dS_{\text{rot}}(q)}{dq} + 4\pi\rho^2 q\mathcal{P}_2(0). \quad (3.41)$$

Hasta aquí llega la digresión sobre la utilidad de  $\Gamma[\rho, q]$  para el cálculo de la coexistencia entre un esméctico y cualquier otra fase homogénea. Para calcular ahora la tensión superficial  $\gamma$  supondremos que los perfiles de densidad y de parámetro de orden en presencia de una interfase plana son

$$\rho(z) = \begin{cases} \rho_1, & z < 0, \\ \rho(z), & 0 \leq z \leq L, \\ \rho_2, & z > L, \end{cases} \quad q(z) = \begin{cases} q_1, & z < 0, \\ q(z), & 0 \leq z \leq L, \\ q_2, & z > L. \end{cases} \quad (3.42)$$

Dividiendo cada una de las integrales espaciales involucradas en la definición de  $\gamma$  (ecuaciones (3.29) y (3.13)) en los intervalos  $(-\infty, 0]$ ,  $[0, L]$  y  $[L, \infty)$ , obtenemos

$$\gamma = k_B T \int_0^L dz \{ \rho(z) [\ln \rho(z) - 1 + \Delta \Psi(\bar{\rho}(z)) - S_{\text{rot}}(z) - \mu] + p \} + e_{\text{MF}}, \quad (3.43)$$

donde

$$e_{\text{MF}} = \pi \left( e_{\text{MF}}^{(1)} + e_{\text{MF}}^{(2)} + e_{\text{MF}}^{(3)} \right), \quad (3.44)$$

con

$$e_{\text{MF}}^{(1)} = -(\rho_1^2 + \rho_2^2) \int_0^\infty dz \mathcal{P}_1(z) - (\rho_1^2 q_1^2 + \rho_2^2 q_2^2) \int_0^\infty dz \mathcal{P}_2(z) \\ + 2\rho_1 \rho_2 \left[ \int_L^\infty dz \mathcal{P}_1(z) + q_1 q_2 \int_L^\infty dz \mathcal{P}_2(z) \right], \quad (3.45)$$

$$e_{\text{MF}}^{(2)} = 2 \int_0^L dz \rho(z) [\rho_1 \mathcal{P}_1(z) + \rho_2 \mathcal{P}_1(L - z)] \\ + 2 \int_0^L dz \rho(z) q(z) [\rho_1 q_1 \mathcal{P}_2(z) + \rho_2 q_2 \mathcal{P}_2(L - z)], \quad (3.46)$$

$$e_{\text{MF}}^{(3)} = \int_0^L dz \rho(z) \int_0^L dz' \rho(z') \{ v_1(|z - z'|) + q(z) q(z') [v_2(|z - z'|) + v_4(|z - z'|)] \\ + [q(z) + q(z')] v_3(|z - z'|) \}. \quad (3.47)$$

La ecuación (3.43) es la que se utilizará en el capítulo 4 para obtener los perfiles interfaciales, minimizando con respecto a  $\rho(z)$  y  $q(z)$ . A continuación veremos el procedimiento numérico a seguir.

### 3.2.2 Minimización del funcional

Existen dos formas alternativas de minimizar un funcional. La primera de ellas requiere un conocimiento cualitativo de la forma del perfil. Por ejemplo, en la fase esméctica se sabe que el perfil de densidad debe ser periódico, por lo que una aproximación consiste en introducir cualquier forma funcional periódica (suma de cosenos, la exponencial de un coseno, etc) que a su vez dependa de ciertos parámetros, como la amplitud de las

oscilaciones y el periodo. Luego se minimiza con respecto a éstos y se obtiene un valor aproximado de la energía, que será tanto más exacto cuanto más se aproxime al perfil real la familia variacional utilizada. Otro ejemplo es la parametrización de un sólido de esferas duras. La forma usual es utilizar como familia variacional una suma de gaussianas centradas en los sitios de una red fcc o bcc, según el caso a estudiar. Normalizando las gaussianas a una partícula por sitio queda como parámetro libre su anchura,  $\alpha$ , la cual nos da la medida de cuán localizadas están las partículas en su sitio. El funcional se minimiza luego con respecto a  $\alpha$  para una densidad media del sólido  $\rho$  fija (la cual permite fijar el periodo de la red).

La segunda alternativa es resolver numéricamente la ecuación que resulta de la minimización formal del funcional. Esto equivale a discretizar las coordenadas espaciales (una sola en el caso de que la fase involucrada sea esmética) y angulares, definir los vectores  $\rho(z_i)$  y  $q(z_i)$  y resolver la ecuación obtenida mediante algún método numérico. El más elemental de ellos es el proceso iterativo

$$\begin{aligned}\rho_{k+1}(z_i)\Lambda^3 &= \exp \left\{ -\frac{\delta\beta\mathcal{F}^{\text{ex}}}{\delta\rho_k(z_i)} \right\}, \\ f_{k+1}(z_i, \theta_j) &= \exp \left\{ -\frac{\delta\beta\mathcal{F}^{\text{ex}}}{\delta f_k(z_i, \theta_j)} \right\},\end{aligned}\tag{3.48}$$

donde  $k$  representa el número de la iteración. Las respectivas derivadas funcionales que se encuentran en el argumento de las exponenciales dependen de las funciones  $\rho(z)$  y  $f(z, \theta)$  calculadas en la iteración anterior  $k$ . Sin embargo este método no garantiza una convergencia rápida al mínimo de la energía. Un método óptimo de minimización cuando el número de variables es alto es el método de los gradientes conjugados. La esencia del método consiste en que en cada nueva iteración la dirección  $\mathbf{h}_k$  en la que se busca el mínimo es *conjugada* (el significado del término se precisa en el apéndice A), con respecto a la matriz hessiana, a todas las direcciones anteriores. De esta forma se garantiza que no exista interferencia entre direcciones de minimización en el proceso iterativo y que no se pierdan los mínimos locales más cercanos al mínimo global que se hayan encontrado en iteraciones anteriores. Los detalles del algoritmo se pueden encontrar en el apéndice A.

Este algoritmo se puede aplicar a la ecuación (3.43) tomando como punto  $\mathbf{P}_i$  del espacio formado por las variables con respecto a las cuales se minimiza el funcional el vector de dimensión  $2N$  formado por los valores de la densidad y el parámetro de orden en cada uno de los  $N$  puntos de la partición hecha en la caja de longitud  $L$

$$\mathbf{P}_i \equiv (\rho_i(z_1), q_i(z_1), \dots, \rho_i(z_N), q_i(z_N)).\tag{3.49}$$

Los gradientes  $\mathbf{g}_i$  tienen como componentes  $g_i^k$  las derivadas parciales de  $\gamma$  con respecto a la densidad y al parámetro de orden en cada uno de los puntos de la partición:

$$g_i^k = \begin{cases} \frac{\partial\gamma}{\partial\rho_i(z_j)}, & k = 2j - 1, \quad j = 1, \dots, N, \\ \frac{\partial\gamma}{\partial q_i(z_j)}, & k = 2j \quad j = 1, \dots, N. \end{cases}\tag{3.50}$$

A pesar de que este algoritmo converge globalmente en un número de pasos no mayor que  $2N$ , en el caso de que la interfase sea muy extensa el número de puntos de la partición  $N = L/\Delta z$  ( $\Delta z = z_{i+1} - z_i$ ) es lo suficientemente grande como para hacer que el número de pasos para llegar a la convergencia final sea excesivo. Por otro lado, si se aumenta  $\Delta z$  las estimaciones numéricas de las integrales son muy burdas, sobre todo en el caso en que los potenciales atractivos sean de alcance muy corto. Para resolver este problema hemos supuesto que tanto el perfil de densidad como el del parámetro de orden se describen a través de la familia variacional

$$\rho(z) = \sum_{i=1}^N \rho(z_i) \Theta(\Delta z/2 - |z - z_i|), \quad (3.51)$$

$$q(z) = \sum_{i=1}^N q(z_i) \Theta(\Delta z/2 - |z - z_i|); \quad (3.52)$$

o sea, son perfiles escalonados, con la longitud del escalón igual al intervalo de la partición  $\Delta z$ .

Para implementar el método conviene calcular las integrales que resultan de integrar las convoluciones de  $\rho(z)$  y  $q(z)$  con los potenciales atractivos  $v_n(z)$  de la parte perturbativa de la energía libre. Más exactamente, teniendo en cuenta (3.44), (3.51) y (3.52), debemos calcular

$$I_n(|z_i - z_k|) = \int_{z_i - \Delta z/2}^{z_i + \Delta z/2} dz \int_{z_k - \Delta z/2}^{z_k + \Delta z/2} dz' v_n(|z - z'|), \quad (3.53)$$

$$J_n(z_i) = \int_{z_i - \Delta z/2}^{z_i + \Delta z/2} dz \mathcal{P}_n(z). \quad (3.54)$$

Los resultados finales son

$$I_n(z) = \frac{1}{2} \hat{\Delta}_2 [z^2 M_1^{(n)}(z) - 2z M_2^{(n)}(z) + M_3^{(n)}(z)], \quad n = 1, 2, \quad (3.55)$$

$$I_n(z) = \frac{1}{8} \hat{\Delta}_2 [z^4 M_{-1}^{(n)}(z) - 2z^2 M_1^{(n)}(z) + M_3^{(n)}(z)], \quad n = 3, 4, \quad (3.56)$$

$$J_n(z) = \frac{1}{2} \hat{\Delta}_1 [z^2 M_1^{(n)}(z) - 2z M_2^{(n)}(z) + M_3^{(n)}(z)], \quad n = 1, 2, \quad (3.57)$$

donde  $z = |z_i - z_k|$ , y los operadores en diferencias  $\hat{\Delta}_{1,2}$  actúan sobre una función  $f(z)$  como

$$\hat{\Delta}_2 f(z) = f(z_+^{(2)}) - 2f(z) + f(z_-^{(2)}), \quad (3.58)$$

$$\hat{\Delta}_1 f(z) = f(z_-^{(1)}) - f(z_+^{(1)}), \quad (3.59)$$

siendo  $z_{\pm}^{(2)} = z \pm \Delta z$  y  $z_{\pm}^{(1)} = z \pm \Delta z/2$ . Las funciones  $M_k^{(n)}(z)$  son los momentos de orden  $k$  de los potenciales interpartícula  $V_n(r)$ , es decir,

$$M_k^{(n)}(z) = \int_z^\infty dr r^k V_n(r). \quad (3.60)$$



### 3.2.3 Diagrama de fases de un cristal líquido con fase esméctica A

Si se modelan las componentes  $V_n(r)$  del desarrollo en armónicos esféricos del potencial atractivo [93] según la aproximación sugerida por Weeks-Chandler-Andersen [174] para los potenciales del tipo Lennard-Jones

$$V_n(r) = \begin{cases} \epsilon_n \left[ \left( \frac{\sigma_n}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_n}{r} \right)^6 \right], & r \geq 2^{1/6} \sigma_n, \\ -\epsilon_n/4, & r < 2^{1/6} \sigma_n, \end{cases} \quad (3.61)$$

el cálculo del diagrama de fases se determina de forma usual a través de la coexistencia entre la fase isotrópica, con parámetro de orden orientacional igual a cero ( $q = 0$ ), la fase nemática, con  $q \neq 0$ , y la fase esméctica A, para la cual se puede definir el parámetro de orden  $q_{\text{int}} = \int_0^d dz q(z)/d$ . La coexistencia entre las diferentes fases se calcula a través de la igualdad del potencial químico y la presión. Este modelo cuenta con dos variables termodinámicas independientes: la temperatura y la presión (en unidades reducidas),  $T^* = k_B T / \epsilon_1$  y  $P^* \equiv P \sigma^3 / \epsilon_1$ , donde, como vemos,  $\epsilon_1$  escala con la temperatura y deja de ser un parámetro libre del modelo. El parámetro  $\sigma_{\parallel} / \sigma$ , que determina la asimetría de la molécula, es otro parámetro a variar. En [93] éste se elige de tal forma que los mínimos de la transformada de Fourier del inverso del factor de estructura, tanto de la parte dura como de la parte perturbativa, coincidan aproximadamente en un mismo valor del número de onda escalado  $k^* = (\sigma_{\parallel} / \sigma) k$ . La asimetría del potencial atractivo se regula a través de los parámetros  $\epsilon_i / \epsilon_1$ , con  $i = 2, 3, 4$ . A su vez, estos parámetros determinan la estabilidad de las distintas fases líquido-cristalinas. Si en lugar de desarrollar el potencial de interacción en el sistema de referencia del laboratorio lo hacemos en el sistema de referencia de una de las moléculas se obtiene la expresión

$$V_A(12) = \epsilon_1 V_1(r_{12}) + \epsilon_2 V_2(r_{12}) \Gamma_2(\theta_{12}) + \epsilon_3 V_3(r_{12}) \Gamma_3(\theta'_1, \theta'_2) + \epsilon_4 V_4(r_{12}) \Gamma_4(\theta'_1, \theta'_2, \theta_{12}), \quad (3.62)$$

donde

$$\Gamma_2(\theta_{12}) = P_2(\cos \theta_{12}), \quad (3.63)$$

$$\Gamma_3(\theta'_1, \theta'_2) = P_2(\cos \theta'_1) + P_2(\cos \theta'_2), \quad (3.64)$$

$$\Gamma_4(\theta'_1, \theta'_2, \theta_{12}) = \frac{9}{2} \cos \theta'_1 \cos \theta'_2 \cos \theta_{12} - \frac{3}{2} (\cos^2 \theta'_1 + \cos^2 \theta'_2 + \cos^2 \theta_{12}) + 1 \quad (3.65)$$

Aquí  $\theta_{12}$  es el ángulo entre los ejes de simetría de las moléculas 1 y 2, mientras que  $\theta'_i$  ( $i = 1, 2$ ) es el ángulo entre el eje de simetría de la molécula  $i$  y el vector intermolecular  $\mathbf{r}_{12}$ , con módulo  $r_{12}$ . El término  $\epsilon_1 V_1(r_{12})$  tiene en cuenta la interacción isotrópica entre las moléculas, y es el responsable de inducir la transición vapor-líquido. El término proporcional a  $\epsilon_2$  es mínimo cuando los ejes de simetría se disponen paralelamente en cualquier configuración del eje intermolecular, y es el término familiar en la teoría de Maier-Saupe que estabiliza el orden nemático. El término proporcional a  $\epsilon_3$ , introducido originalmente por Thurtell y colaboradores [165], alcanza su valor mínimo (para  $\epsilon_3 < 0$ )

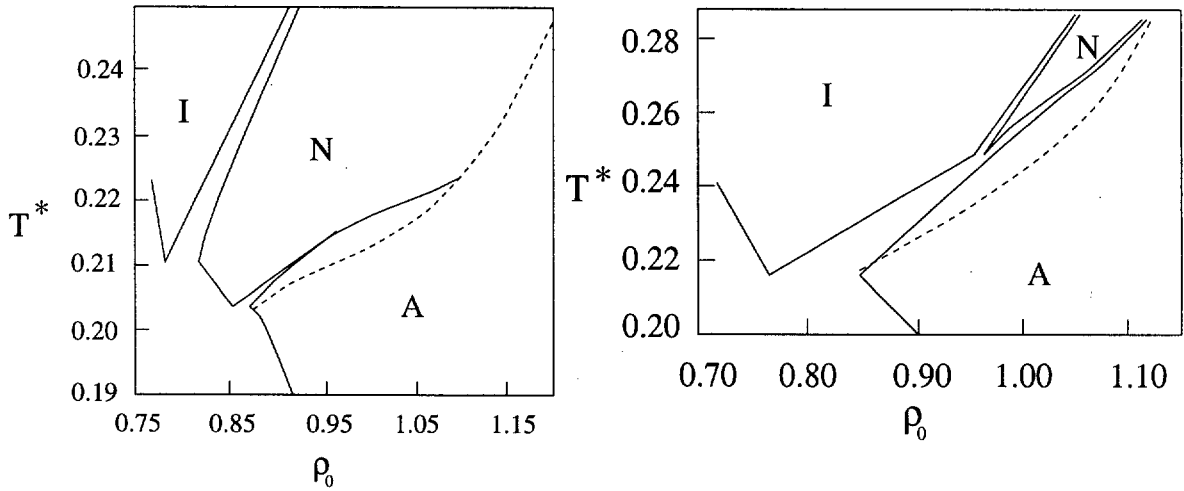


Figura 3.1: Diagramas de fases (temperatura en unidades reducidas  $T^* = k_B T / \epsilon_1$  frente a densidad media  $\rho_0 \equiv \int_0^d dz \rho(z) / d$ , con  $d$  el periodo del esméctico) según el modelo que se describe en el texto, para los parámetros  $\sigma_{\parallel} / \sigma = 1.8$ ,  $\epsilon_2 / \epsilon_1 = 0.3$  y  $\epsilon_4 = 0$ . Figura izquierda:  $|\epsilon_3 / \epsilon_1| = 0.28$ ; figura derecha:  $|\epsilon_3 / \epsilon_1| = 0.34$ . I: líquido isotrópico; N: nemático; A: esméctico A.

cuando los ejes principales son paralelos pero, a su vez, el eje intermolecular es perpendicular a cada uno de ellos, lo cual favorece la distribución por capas, es decir, estabiliza la fase esméctica. Por último, el término proporcional a  $\epsilon_4$  alcanza su valor mínimo (para  $\epsilon_4 < 0$ ) otra vez en la configuración que favorece el esméctico. Los términos que acoplan la parte traslacional y orientacional de la energía (el tercero y el cuarto) no dan contribución en las fases homogéneas (isótropa y nemática), ya que las funciones  $v_{3,4}(r_{12})$  son nulas en fases uniformes.

Dos ejemplos de diagramas de fases típicos que da el modelo se representan en las figuras 3.1 izq. y 3.1 der., para la elección particular de los parámetros  $\sigma_{\parallel} / \sigma = 1.8$ ,  $\epsilon_2 / \epsilon_1 = 0.3$ ,  $\epsilon_4 / \epsilon_1 = 0$  y  $\epsilon_3 / \epsilon_1 = -0.28$  y  $-0.34$  respectivamente. Los diagramas muestran las fases vapor o líquido isotrópico, así como nemático y esméctico, separadas por las líneas de transición de primer orden (líneas continuas) o de segundo orden (líneas discontinuas); estas últimas se determinan a través de la divergencia del factor de estructura. Para  $|\epsilon_3 / \epsilon_1| = 0.28$  el diagrama de fases contiene dos puntos triples: uno es el correspondiente a la coexistencia trifásica V-I-N a una temperatura más alta; el otro corresponde a la coexistencia V-N-SmA. Se observa además que el rango de estabilidad del nemático es bastante amplio. Para  $|\epsilon_3 / \epsilon_1| = 0.34$  la estabilidad de la fase esméctica aumenta con respecto a la de la nemática. En este caso el diagrama de fases exhibe los puntos triples V-I-SmA y I-N-SmA. Estos puntos triples han sido observados en algunos experimentos con componentes líquido-cristalinos puros [142, 20], como por ejemplo en la serie homóloga de los cianobifenoles nCB para  $n \geq 9$ .

La inclusión de la fase vapor en el modelo, usualmente ignorada en el estudio de los cristales líquidos, delimita en gran medida las regiones de estabilidad de las fases condensadas (I, N y SmA), lo cual es de gran interés para el estudio de las interfases de

cristales líquidos [164, 165, 167]. El hecho de obtener un diagrama de fases que incluya fases con orden orientacional como el N y el SmA, donde las diferentes transiciones son predominantemente de primer orden, permite utilizar el modelo en el estudio de la influencia del orden orientacional en las propiedades termodinámicas y estructurales de las interfases de cristales líquidos. También pueden ser estudiados los fenómenos de mojado (en inglés “wetting”) y de estratificación (en inglés “layering”) presentes en las interfases libres de estos compuestos. Un estudio exhaustivo de estos fenómenos mediante este modelo será realizado en el capítulo siguiente.

### 3.3 Funcional de la densidad para el modelo de orientaciones restringidas

El modelo de Zwanzig de orientaciones restringidas [178, 139, 99] consiste en una mezcla de tres especies de paralelepípedos de longitud  $L$ , con una sección transversal cuadrada de aristas de longitud  $\sigma$ . Cada uno de estos paralelepípedos está orientado a lo largo de uno de los ejes del sistema de referencia. Nos referiremos a estas partículas como especies del tipo  $x$ ,  $y$  ó  $z$ , dependiendo de su dirección de alineamiento. Es evidente que para relaciones longitud-anchura ( $\lambda = L/\sigma$ ) suficientemente grandes (o suficientemente pequeñas) el sistema experimentará una transición isotropo-nemático (I-N) (véase la descripción del modelo de Zwanzig en 1.2.3). Debido a la uniaxialidad de las partículas el orden en la fase N sólo puede ocurrir a lo largo de una de las direcciones ( $x$ ,  $y$  ó  $z$ ). Elegiremos como dirección de alineamiento la  $z$ . Designaremos las densidades de cada especie como  $\rho_x$ ,  $\rho_y$  y  $\rho_z$ ; la densidad total es entonces  $\rho = \rho_x + \rho_y + \rho_z$ , y las fracciones molares de cada especie  $x = \rho_x/\rho = \rho_y/\rho$  y  $1 - 2x = \rho_z/\rho$ . En la fase isotrópica  $x = 1/3$ , mientras que en la fase nemática  $x < 1/3$ , por lo que  $q \equiv 1 - 3x$  es un buen parámetro de orden para caracterizar estas fases.

#### 3.3.1 Modelo de orientaciones restringidas según la TMF

Consideremos una mezcla ternaria de paralelepípedos paralelos duros (PPD) de aristas  $\sigma_i^x$ ,  $\sigma_i^y$  y  $\sigma_i^z$ . El subíndice especifica el tipo de especie y el superíndice la orientación de la arista. En 2.4.4 obtuvimos la parte de exceso de la densidad de energía libre para una mezcla de cubos duros paralelos, la cual es válida también para una mezcla de paralelepípedos duros; la diferencia está en que en la definición de los pesos  $\omega_i^{(\alpha)}$  hay que particularizar el tipo de arista para cada especie. El funcional en 3D es, pues,

$$\Phi = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}{1 - n_3} + \frac{n_{2x}n_{2y}n_{2z}}{(1 - n_3)^2}, \quad (3.66)$$

con  $n_\alpha = \sum_i \rho_i \otimes \omega_i^{(\alpha)}$  y los pesos modificados

$$\omega_i^{(0)}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{8} \delta(\sigma_i^x/2 - |x|) \delta(\sigma_i^y/2 - |y|) \delta(\sigma_i^z/2 - |z|), \quad (3.67)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_i^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv & \frac{1}{4} \left( \Theta(\sigma_i^x/2 - |x|) \delta(\sigma_i^y/2 - |y|) \delta(\sigma_i^z/2 - |z|), \right. \\ & \delta(\sigma_i^x/2 - |x|) \Theta(\sigma_i^y/2 - |y|) \delta(\sigma_i^z/2 - |z|), \\ & \left. \delta(\sigma_i^x/2 - |x|), \delta(\sigma_i^y/2 - |y|) \Theta(\sigma_i^z/2 - |z|) \right), \end{aligned} \quad (3.68)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_i^{(2)}(\mathbf{r}) \equiv & \frac{1}{2} \left( \delta(\sigma_i^x/2 - |x|) \Theta(\sigma_i^y/2 - |y|) \Theta(\sigma_i^z/2 - |z|), \right. \\ & \Theta(\sigma_i^x/2 - |x|) \delta(\sigma_i^y/2 - |y|) \Theta(\sigma_i^z/2 - |z|), \\ & \left. \delta(\sigma_i^x/2 - |x|) \Theta(\sigma_i^y/2 - |y|) \Theta(\sigma_i^z/2 - |z|) \right), \end{aligned} \quad (3.69)$$

$$\omega_i^{(3)} \equiv \Theta(\sigma_i^x/2 - |x|) \Theta(\sigma_i^y/2 - |y|) \Theta(\sigma_i^z/2 - |z|). \quad (3.70)$$

### 3.3.2 Transición isotropo-nemático

Si etiquetamos las tres especies con  $i = x, y, z$ , entonces el modelo se define eligiendo

$$\begin{aligned} \sigma_x^x &= L, & \sigma_x^y &= \sigma, & \sigma_x^z &= \sigma, \\ \sigma_y^x &= \sigma, & \sigma_y^y &= L, & \sigma_y^z &= \sigma, \\ \sigma_z^x &= \sigma, & \sigma_z^y &= \sigma, & \sigma_z^z &= L. \end{aligned}$$

Así pues, las fases uniformes pueden ser descritas simplemente por los parámetros  $\rho = n_0$ ,  $\eta = n_3 = L\sigma^2\rho$ , y  $\mathbf{n}_{1,2} = S_{1,2} \cdot \boldsymbol{\rho}$ , siendo  $\boldsymbol{\rho}$  el vector  $(\rho_x, \rho_y, \rho_z)$  y

$$S_1 \equiv \begin{pmatrix} L & \sigma & \sigma \\ \sigma & L & \sigma \\ \sigma & \sigma & L \end{pmatrix}, \quad S_2 \equiv \sigma \begin{pmatrix} \sigma & L & L \\ L & \sigma & L \\ L & L & \sigma \end{pmatrix}. \quad (3.71)$$

Como

$$S_1 \cdot S_2 = L\sigma^2 \begin{pmatrix} 3 & 1 + \lambda + \lambda^{-1} & 1 + \lambda + \lambda^{-1} \\ 1 + \lambda + \lambda^{-1} & 3 & 1 + \lambda + \lambda^{-1} \\ 1 + \lambda + \lambda^{-1} & 1 + \lambda + \lambda^{-1} & 3 \end{pmatrix}, \quad (3.72)$$

se deduce que

$$\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 = \frac{\eta^2}{L\sigma^2} \{3 + \gamma - \gamma \langle x^2 \rangle\}, \quad (3.73)$$

$$n_{2x}n_{2y}n_{2z} = \frac{\eta^3}{L\sigma^2} \left\{ 1 + \frac{\gamma}{2}(1 - \langle x^2 \rangle) - \frac{\gamma\alpha}{6}(1 - 3\langle x^2 \rangle + 2\langle x^3 \rangle) \right\}, \quad (3.74)$$

donde  $\langle x^n \rangle \equiv \sum_i x_i^n$ , y los parámetros de excentricidad y asimetría son  $\gamma = (\lambda - 1)(1 - \lambda^{-1})$  y  $\alpha = 1 - \lambda^{-1}$  respectivamente.

La parte ideal de la energía libre de Helmholtz por partícula  $\beta\mathcal{F}^{\text{id}}/N$  y la parte de exceso  $\beta\mathcal{F}^{\text{ex}}/N$  son

$$\beta \frac{\mathcal{F}^{\text{id}}}{N} \equiv f^{\text{id}} = f_0 + \ln \eta + \sum_i x_i \ln x_i, \quad (3.75)$$

$$\beta \frac{\mathcal{F}^{\text{ex}}}{N} \equiv f^{\text{ex}} = \frac{\Phi}{\rho}, \quad (3.76)$$

donde  $f_0$  es sólo función de la temperatura. Finalmente obtenemos las siguientes expresiones para la energía libre por partícula de la fase isotrópica  $f^I$  y de la fase nemática  $f^N$  (expresada en términos de  $\Delta f \equiv f^N - f^I$ ):

$$f^I = f_0 + \ln y + 3y \left(1 + \frac{2}{9}\gamma\right) + y^2 \left(1 + \frac{1}{3}\gamma - \frac{1}{27}\gamma\alpha\right), \quad (3.77)$$

$$\Delta f = \frac{2}{3}(1-q) \ln(1-q) + \frac{1}{3}(1+2q) \ln(1+2q) - \frac{\gamma}{3}yq^2 \left\{2 + y \left(1 - \frac{1}{3}\alpha + \frac{2}{9}\alpha q\right)\right\}, \quad (3.78)$$

donde  $y \equiv \eta/(1-\eta)$ . Para determinar la fase más estable debemos encontrar el mínimo de  $\Delta f$  con respecto al parámetro de orden  $q$ ; éste será la solución de la ecuación  $\partial f/\partial q = 0$ , o sea,

$$\ln \left[ \frac{1+2q}{1-q} \right] = yq\gamma \left[ 2 + y \left( 1 - \frac{\alpha}{3}(1-q) \right) \right]. \quad (3.79)$$

Para determinar la presión usamos la ecuación  $\beta P = \rho^2 \partial f / \partial \rho$ , o lo que es equivalente,  $p \equiv \beta P L \sigma^2 = y^2 \partial f / \partial y$ . Entonces obtenemos

$$p^I = y + 3y^2 \left(1 + \frac{2}{9}\gamma\right) + 2y^3 \left(1 + \frac{1}{3}\gamma - \frac{1}{27}\gamma\alpha\right), \quad (3.80)$$

$$\Delta p = -\frac{2}{3}\gamma q^2 y^2 \left\{ 1 + y \left( 1 - \frac{1}{3}\alpha + \frac{2}{9}\alpha q \right) \right\}, \quad (3.81)$$

donde  $\Delta p$  se determina mediante

$$\Delta p = y^2 \frac{\partial \Delta f}{\partial y} + y^2 \frac{\partial \Delta f}{\partial q} q'(y) = y^2 \frac{\partial \Delta f}{\partial y}, \quad (3.82)$$

(la segunda igualdad se sigue de que  $q(y)$  es la solución de la ecuación (3.79) correspondiente a la fase nemática).

El potencial químico se calcula como

$$\beta\mu = \frac{\partial(yf)}{\partial y} + p, \quad (3.83)$$

que, teniendo en cuenta las ecuaciones (3.77) y (3.79), resulta ser

$$\beta\mu^I = f_0 + \ln y + 6y \left(1 + \frac{2}{9}\gamma\right) + 3y^2 \left(1 + \frac{1}{3}\gamma - \frac{1}{27}\gamma\alpha\right) + p^I, \quad (3.84)$$

$$\beta\Delta\mu = -\frac{\gamma}{3}yq^2 \left\{ 4 + 3y \left( 1 - \frac{1}{3}\alpha + \frac{2}{9}\alpha q \right) \right\} + \Delta p. \quad (3.85)$$

Las ecuaciones

$$p^I(y_I) = p^I(y_N) + \Delta p(y_N, q), \quad (3.86)$$

$$\beta\mu^I(y_I) = \beta\mu^I(y_N) + \beta\Delta\mu(y_N, q) \quad (3.87)$$

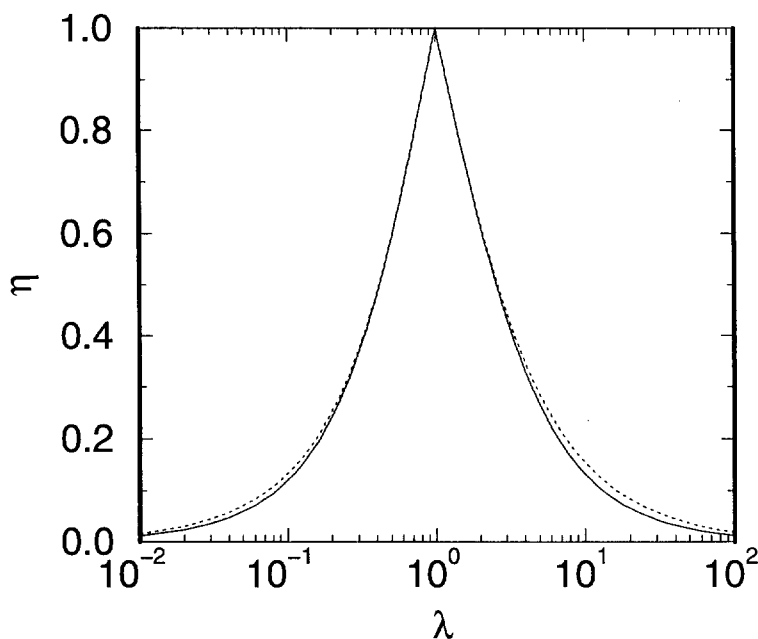


Figura 3.2: Variación de las fracciones de empaquetamiento  $\eta_N$  (línea de puntos) y  $\eta_I$  (línea continua) con la relación longitud-anchura  $\lambda$ .

y (3.79) determinan los valores  $y_I$ ,  $y_N$  y  $q$  de las fases isotrópica (I) y nemática (N) en coexistencia. En la figura 3.2 se representan las fracciones de empaquetamiento  $\eta_I$  y  $\eta_N$  determinadas por (3.86), (3.87) y (3.79) en función del parámetro  $\lambda$ , y en la figura 3.3 se dibuja el parámetro de orden  $q$ , también en función de  $\lambda$ .

Como se observa en la figura 3.2, las fracciones de empaquetamiento de las fases I y N en coexistencia tienden a cero cuando  $\lambda \rightarrow \infty$  (moléculas prolatas) o cuando  $\lambda \rightarrow 0$  (moléculas oblatas). Este resultado es consecuente con la teoría de Onsager, la cual se convierte en una teoría exacta en los límites anteriores<sup>1</sup>. De la figura se observa que cuando  $\lambda \rightarrow 1$ ,  $\eta \rightarrow 1$ , consistente con el hecho de que un sistema de cubos duros no puede formar una fase nemática.

En la figura 3.3 se observa que el parámetro de orden  $q$  tiene un mínimo para un valor de asimetría  $\lambda^* < 1$ . Este comportamiento se explica analizando las contribuciones  $\Delta f_y$  y  $\Delta f_{y^2}$  proporcionales a  $y$  y a  $y^2$  respectivamente en la expresión para la diferencia de energía por partícula  $\Delta f$  entre la fase nemática e isotrópica (véase ecuación (3.79)). Estas contribuciones pueden ser reescritas como

$$\Delta f_y = -\frac{2}{3}\gamma q^2 y, \quad (3.88)$$

$$\Delta f_{y^2} = -\frac{1}{3}\gamma q^2 \left[ 1 - \frac{\alpha}{3} \left( 1 - \frac{2}{3}q \right) \right] y^2. \quad (3.89)$$

<sup>1</sup>Según demostró Onsager, la variable finita en el límite asintótico que caracteriza al nemático es  $c = \rho L^2 \sigma$ .

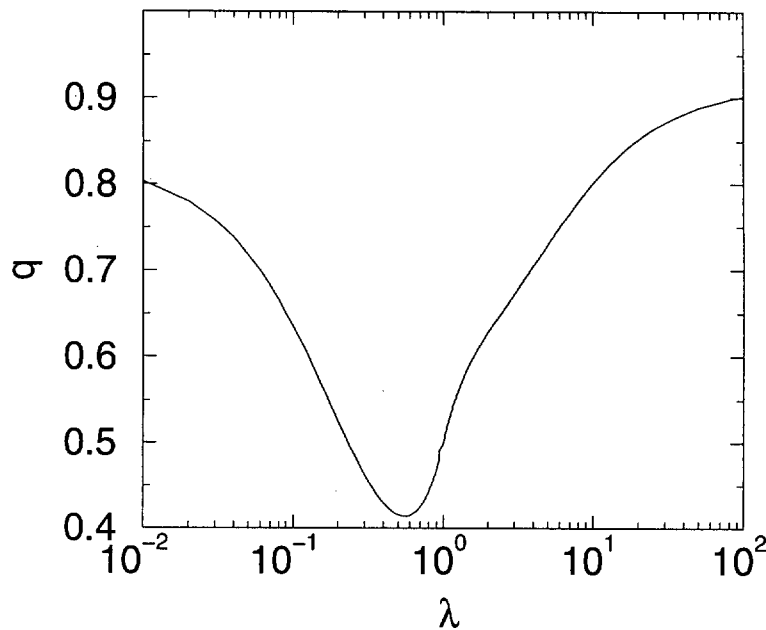


Figura 3.3: Parámetro de orden de la fase nemática en coexistencia con la isotrópica, en función de la relación longitud-anchura  $\lambda$ .

La contribución  $\Delta f_y$  es simétrica frente al intercambio paralelepípedo prolato-paralelepípedo oblato debido a que el coeficiente de excentricidad  $\gamma = (\lambda - 1)(1 - \lambda^{-1})$  no varía al intercambiar  $\lambda \leftrightarrow \lambda^{-1}$ . Ésto quiere decir que si se tiene en cuenta la contribución de orden  $y$  en el desarrollo de la energía por partícula en esta variable, los dos tipos de paralelepípedos tienden a estabilizar en igual medida a la fase nemática para un valor de  $\gamma$  suficientemente grande (nótese en la ecuación (3.88) que la contribución siempre es negativa). Sin embargo, si se observa la ecuación (3.89) nos damos cuenta de que la contribución  $\Delta f_{y^2}$  no es simétrica frente al intercambio paralelepípedo prolato-paralelepípedo oblato, debido a que el coeficiente de asimetría  $\alpha = 1 - \lambda^{-1}$  no permanece invariante frente a este intercambio (para la forma prolata  $0 < \alpha < 1$ , mientras que para la oblata  $-\infty < \alpha < 0$ ). Esta asimetría es consecuencia directa de que la variación del tercer coeficiente del virial entre una configuración ordenada y otra desordenada  $\Delta B_3 = B_3^N - B_3^I$  no es la misma para las geometrías oblata y prolata. De hecho se cumple  $\Delta B_3^{\text{pro}} > \Delta B_3^{\text{obl}}$ . Es fácil demostrar que  $\Delta f_{y^2} < 0$  para cualquier  $q$  y  $\alpha$ , por lo que este término también estabiliza el nemático para ambas geometrías cuando  $\gamma$  es suficientemente grande. Sin embargo, lo hace en diferente medida para el nemático prolato y el oblato. En el primer caso favorece un alineamiento molecular con un parámetro de orden  $q$  alto, mientras que en el segundo éste es menor. Por ello en la figura 3.3 la variación de  $q$  con  $\lambda$  no es simétrica con respecto al punto  $\lambda = 1$  y por lo general la fase nemática oblata es la de menor orden orientacional. Como consecuencia de esto el orden orientacional al que saturan los sistemas prolato y oblato es diferente, siendo  $q(\lambda \rightarrow \infty) > q(\lambda \rightarrow 0)$ . Este efecto se acentúa mucho más a densidades altas (valores grandes de  $y$ ), cuando se quiere

garantizar la coexistencia entre las fases I y N para asimetrías relativamente pequeñas. Cuando  $\lambda \lesssim 1$  el parámetro de orden nemático disminuye como consecuencia de que la contribución  $\Delta f_{y^2}$  pesa más sobre  $\Delta f_y$  y estabiliza un nemático con parámetro de orden bajo. Al disminuir  $\lambda$ , la densidad (o, lo que es equivalente, el valor de  $y$ ) de coexistencia disminuye (véase la figura 3.2) y el término  $\Delta f_y$  comienza a ser dominante, recobrando así el comportamiento usual (el aumento del parámetro de orden con la asimetría molecular). Ésta es la explicación de la existencia de un mínimo en el parámetro de orden al variar  $\lambda$ . Sin embargo, el nemático parece ser metastable con respecto al esméctico A o a la fase columnar en una ventana de extensión aproximada  $1/5 < \lambda < 5$  como se verá a continuación cuando se analice la inestabilidad del nemático frente a las fases con perfiles de densidad modulados, con lo que este mínimo no tiene ninguna relevancia para el diagrama de fases del modelo.

### 3.3.3 Fases inhomogéneas

Según la ecuación (2.180) el funcional de correlación directa de  $n$  cuerpos para el modelo de paralelepípedos paralelos duros está dado por

$$C_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = -\mathcal{D}_z \mathcal{D}_y \mathcal{D}_x \left[ \int d\mathbf{r} \frac{\partial^n \Phi^{(0)}(\eta(\mathbf{r}))}{\partial \eta(\mathbf{r})^n} W_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \right], \quad (3.90)$$

$$W_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \equiv \prod_{k=1}^n \omega_{\mu_k}^{(3)}(\mathbf{r}_k), \quad (3.91)$$

donde hemos definido  $\eta(\mathbf{r}) \equiv \sum_i \rho_i \otimes \omega_i^{(3)}(\mathbf{r})$ , que en el límite uniforme se reduce a la fracción de empaquetamiento  $\eta = \sum_i \rho_i \sigma_i^x \sigma_i^y \sigma_i^z$ .

En el límite uniforme el funcional (3.90) se convierte en la función de correlación directa de orden  $n$ , la cual, en transformada de Fourier, viene dada por

$$c_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{n-1}) = -D_z D_y D_x \left[ \phi^{(n)}(\eta) \hat{W}_{\mu_1 \dots \mu_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{n-1}) \right], \quad (3.92)$$

donde se ha supuesto la restricción  $\sum_{i=1}^n \mathbf{q}_i = 0$ , que expresa la invariancia traslacional del fluido uniforme. Además,

$$\phi^{(n)}(\eta) = \frac{n-1}{(1-\eta)^n}, \quad (3.93)$$

$$\hat{W}_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{n-1}) = \prod_{k=1}^n j_0(\xi_k^x) j_0(\xi_k^y) j_0(\xi_k^z) \sigma_{\mu_k}^x \sigma_{\mu_k}^y \sigma_{\mu_k}^z, \quad (3.94)$$

con  $\xi_k^i = q_k^x \sigma_{\mu_k}^x$ ,  $i = x, y, z$ ,  $j_0(\xi) = \sin(\xi)/\xi$  la función de Bessel de orden cero y  $\mathbf{q}_k = (q_k^x, q_k^y, q_k^z)$ . La ecuación (3.94) es simplemente la transformada de Fourier de (3.91) con respecto a todos sus argumentos. El sistema de paralelepípedos duros de aristas paralelas tiene la interesante propiedad de que las funciones de correlación  $\hat{c}_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{n-1})$



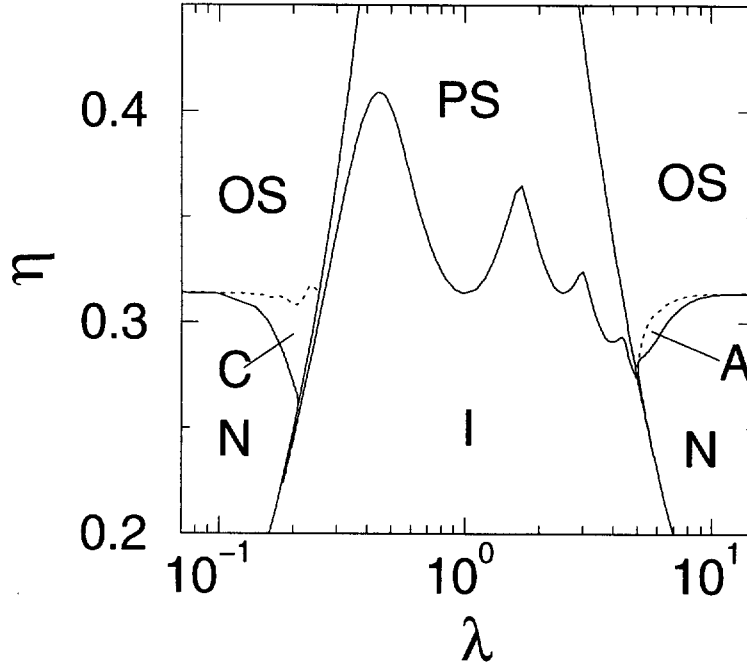


Figura 3.4: Líneas de inestabilidad espinodal entre las diferentes fases líquido-cristalinas. Los dominios de estabilidad de las diferentes fases están etiquetados de la siguiente forma: I: líquido isotrópico; N: nemático; A: esméctico A; C: columnar; PS: sólido plástico; OS: sólido orientado.

pueden ser calculadas analíticamente para cualquier  $n$ . En el apéndice B se muestra cómo hacerlo.

La pérdida de estabilidad de la fase nemática con respecto a modulaciones en la densidad a lo largo del eje  $z$  (o sea, con  $\mathbf{q}_k = (0, 0, q_k)$ ), como ocurre en la fase esméctica A, o en el plano  $xy$  (o sea, con  $\mathbf{q}_k = (q_k, 0, 0)$  ó  $\mathbf{q}_k = (0, q_k, 0)$ ), como ocurre en la fase columnar, se determina a través de la divergencia de la matriz  $3 \times 3$  del factor de estructura, cuya inversa es

$$(S^{-1})_{\mu,\nu} = \frac{\delta_{\mu,\nu}}{\rho_\mu} - \hat{c}_{\mu,\nu}(\mathbf{q}). \quad (3.95)$$

El conjunto de densidades  $\rho_\mu = x_\mu \rho$ , para un valor fijo de  $\rho$ , que hay que introducir en la ecuación (3.95) es aquél que se obtiene de la minimización de la energía libre por partícula del nemático,  $f^N$ , con respecto al parámetro de orden nemático  $q$ . Si  $q = 0$  la inestabilidad corresponde a la transición fluido isotrópico-sólido plástico (un sólido formado por paralelepípedos orientados aleatoriamente). Para determinar las curvas de inestabilidad espinodal debemos encontrar los mínimos valores de  $\eta$  que satisfacen la ecuación  $\det(S_{\mu,\nu}^{-1}) = 0$  para algún vector  $\mathbf{q}$ , en función de  $\lambda$ . Los resultados de este cálculo se muestran en la figura 3.4, donde se indican los dominios de estabilidad de las diferentes fases.

En la figura 3.4 con líneas continuas se representan los límites de estabilidad del

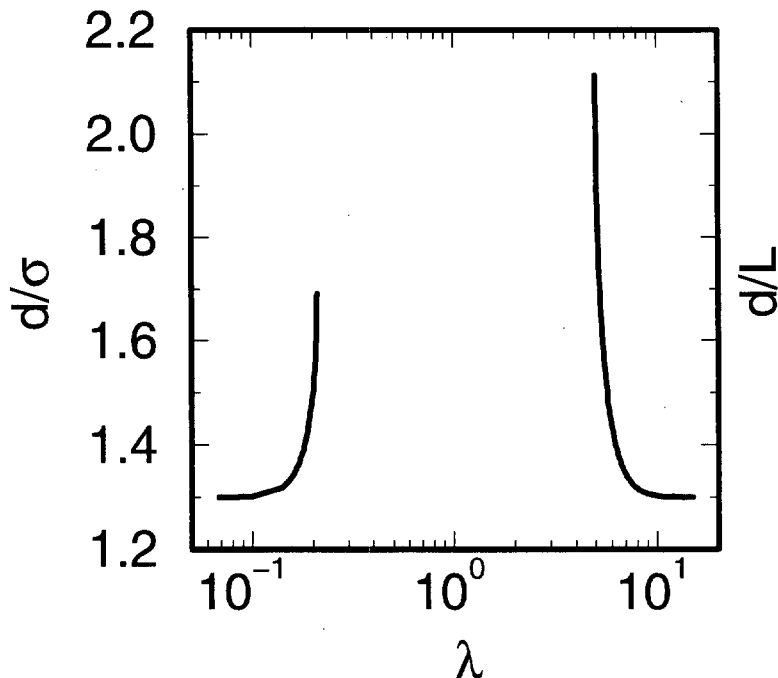


Figura 3.5: De izquierda a derecha se muestran los periodos de las fases columnar (en unidades de  $\sigma$ ) y esméctica (en unidades de  $L$ ), en función de  $\lambda$ .

nemático con respecto a la fase esméctica ó columnar y del líquido isotrópico con respecto al sólido plástico. Se observa que el esméctico comienza a ser estable para  $\lambda \approx 5$  y la fase columnar lo es para  $\lambda \approx 1/5$ . Para obtener una estimación del límite de estabilidad de estas dos fases hemos buscado la inestabilidad del factor de estructura en las direcciones perpendiculares a las de su correspondiente modulación (formándose, pues, un sólido orientado). Esto nos da las líneas discontinuas de la figura. Insistimos en que esto no es más que una grosera estimación, ya que para calcular la línea de la pérdida de estabilidad del esméctico A a un sólido orientado o de la fase columnar a este mismo hay que hacer un análisis de bifurcación a partir de la fase esméctica o columnar. Este análisis no lo hemos realizado aún debido a la gran complejidad del cálculo. En los límites  $\lambda \rightarrow \infty$  y  $\lambda \rightarrow 0$  las líneas de inestabilidad N-SmA y N-OS por un lado, y N-C y N-OS por otro, convergen. Esto no es más que la demostración de que en estos límites el nemático cristaliza directamente a un sólido orientado, completamente equivalente al sólido de cubos duros (el OS se obtiene a partir del sólido de cubos duros mediante un escalamiento), cuya densidad de solidificación es 0.314, precisamente el límite asintótico de las líneas convergentes. Las oscilaciones que aparecen en la línea de inestabilidad espinodal isotrópico-sólido plástico se deben a que al variar  $\lambda$  varía también la conmensuración de los paralelepípedos en la red del sólido.

En la figura 3.5 se muestra la variación del periodo de la fase modulada (esmético A para  $\lambda > 1$  y columnar para  $\lambda < 1$ ) con  $\lambda$ . Se observa que el periodo del esméctico, en unidades de  $L$ , al que se desestabiliza la fase nemática para  $L/\sigma \approx 5$  es mayor que 2 ( $d/L \approx 2.1$ ), mientras que la fase columnar en la frontera de la línea espinodal es mucho

más empaquetada ( $d/\sigma \approx 1.7$ ). Ambos periodos, en unidades de  $L$  (fase esméctica) o  $\sigma$  (fase columnar), tienden al periodo del sólido de cubos duros ( $d/\sigma \approx 1.3$ ) en los límites  $\lambda \rightarrow \infty$  y  $\lambda \rightarrow 0$ , una confirmación más de la equivalencia entre el sólido orientado y el sólido de cubos duros en estos límites.

### 3.3.4 Transición nemático-esméctico A

Hasta la mitad de la década de los 80 se creía que sólo las fuerzas atractivas intermoleculares eran las responsables de estabilizar la fase esméctica [55]. Sólo después de las simulaciones MC realizadas por Stroobants, Lekkerkerker y Frenkel [153] se demostró que la transición N-SmA podía ser inducida por efectos puramente entrópicos. Posteriormente, las teorías del funcional de la densidad desarrolladas para el estudio de los cristales líquidos [147, 115, 116] determinaron los posibles diagramas de fases para sistemas constituidos por partículas prolatas, prediciendo, entre otras cosas, la existencia de un punto tricrítico en la transición N-SmA para un valor de la relación longitud-anchura  $L/D$ . Intuitivamente se debería esperar que la transición N-SmA fuera continua cuando  $L/D$  es muy grande. La razón es que el orden nemático en la línea de transición debe de estar prácticamente saturado (partículas totalmente alineadas), y para moléculas prolatas completamente alineadas una teoría del tipo Landau predice que la transición debe ser de segundo orden. No obstante, el último trabajo de Poniewierski [114] sobre un modelo de varillas duras en el límite  $L/D \rightarrow \infty$ , en el cual se incluye la contribución del tercer coeficiente del virial, sorprendentemente predice una transición de primer orden incluso en este límite (donde cabe esperar un alineamiento perfecto de las moléculas). Este resultado ha sido confirmado recientemente mediante simulaciones [113]. En lo que sigue mostraremos cuán importante es la aproximación de desacoplo entre la parte angular y la traslacional, muy frecuentemente utilizada en las teorías del funcional de la densidad. Estos cálculos pueden ser llevados a cabo debido a que en el modelo de orientaciones restringidas descrito en la sección 3.3 no es necesario hacer esta aproximación en el análisis del orden de la transición N-SmA. Esta técnica se aplica tanto para el funcional TMF como para la aproximación del segundo coeficiente del virial del mismo modelo, que no es más que la aproximación de Onsager, lo cual nos permitirá especular sobre la posible relevancia de la contribución del tercer coeficiente del virial.

### Desarrollo de Landau del funcional de energía libre de un cristal líquido

La forma genérica de cualquier funcional de la densidad para fases-líquido cristalinas es

$$\beta\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r}, \hat{\omega})] = \int d\mathbf{r} d\hat{\omega} \rho(\mathbf{r}, \hat{\omega}) [\ln(\rho(\mathbf{r}, \hat{\omega}) \mathcal{V}_T) - 1] + \beta\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r}, \hat{\omega})], \quad (3.96)$$

donde  $\mathcal{V}_T$  es el producto de las longitudes térmicas de de Broglie asociadas a cada uno de los grados de libertad de la partícula y  $\mathcal{F}^{\text{ex}}$  es el exceso de energía libre. La densidad de equilibrio se obtiene a través de la minimización de  $\mathcal{F}$  con respecto a  $\rho(\mathbf{r}, \hat{\omega})$ , bajo el

requerimiento de que el número de partículas sea fijo, o sea

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r}, \hat{\omega})} \left\{ \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r}, \hat{\omega})] - \mu \int d\mathbf{r}' d\hat{\omega}' \rho(\mathbf{r}', \hat{\omega}') \right\} = 0, \quad (3.97)$$

donde  $\mu$  es un multiplicador de Lagrange (que coincide con el potencial químico). Como vamos a tener en cuenta en este estudio sólo las fases nemática (un fluido uniforme con orden orientacional uniaxial) y esméctica A (un fluido con una inhomogeneidad periódica en una dirección y orden orientacional a lo largo del vector de onda característico), una parametrización de la densidad de partículas que refleja las propiedades de ambas fases es

$$\rho(\mathbf{r}, \hat{\omega}) = \rho \left( \psi_0(\hat{\omega}) + \sum_{j=1}^N \Delta_j \psi_j(\hat{\omega}) \cos(jqz) \right), \quad (3.98)$$

donde los  $\psi_k(\hat{\omega})$  son los parámetros de orden orientacional ( $\psi_0(\hat{\omega})$  es el parámetro de orden nemático), que deben cumplir  $\int d\hat{\omega} \psi_k(\hat{\omega}) = 1$  debido a la condición de normalización  $\int d\mathbf{r} d\hat{\omega} \rho(\mathbf{r}, \hat{\omega}) = \rho V = N$  (siendo  $\rho$  la densidad media del sistema);  $\Delta_j$  son las amplitudes de la modulación a lo largo del eje  $z$ , y  $q$  es el número de onda. En el pasado varios grupos han intentado evitar la complejidad de esta parametrización asumiendo  $\psi_j = \psi_0$ , es decir

$$\rho_{des}(\mathbf{r}, \hat{\omega}) = \rho \psi_0(\hat{\omega}) \left( 1 + \sum_{j=1}^N \Delta_j \cos(jqz) \right) \equiv \psi_0(\hat{\omega}) \rho(z). \quad (3.99)$$

Esta aproximación desacopla el orden posicional y orientacional lo cual, como veremos más adelante, tiene consecuencias dramáticas en la predicción de la naturaleza de la transición nemático-esméctico.

Una primera aproximación del diagrama de fases se obtiene insertando la ecuación (3.98) en (3.96) y desarrollando ésta en potencias de las amplitudes  $\Delta_j$ , lo cual nos da

$$\begin{aligned} \frac{\beta \mathcal{F}}{N} \equiv f &= f_0 + \frac{1}{2} A_1 \Delta_1^2 + \frac{1}{2} A_2 \Delta_2^2 - \frac{1}{2} B \Delta_1^2 \Delta_2 + \\ &\quad \frac{1}{4!} C_1 \Delta_1^4 + \frac{1}{4!} C_1 \Delta_1^4 + \frac{1}{4} C_{12} \Delta_1^2 \Delta_2^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.100)$$

En la aproximación hecha en la sección 3.3.1, donde se describe un modelo de cristal líquido como una mezcla de paralelepípedos con orientaciones restringidas a través del formalismo de la TMF [84], el exceso de energía viene dado por  $\beta \mathcal{F}^{\text{ex}} = \int d\mathbf{r} \Phi(\{n_\alpha(\mathbf{r})\})$ , donde  $\Phi$  es la densidad de exceso de energía libre dada por la ecuación (3.66) y las densidades promediadas  $n_\alpha = \sum_i \rho_i \otimes \omega_i^{(\alpha)}$ , con los pesos definidos por (3.67)–(3.70). Los parámetros de orden de este modelo se definen según

$$\psi_j(\mu) = \frac{1}{3} [1 + 2s_j \cos(2\pi n_\mu/3)], \quad (j = 0, 1, 2, \dots), \quad n_x = 1, n_y = 2, n_z = 3, \quad (3.101)$$

donde los  $s_j$  juegan el papel de parámetros de orden nemáticos. En la fase nemática se cumple  $\psi_0(\mu) = x_\mu$ , donde  $x_\mu$  es la fracción molar de la especie  $\mu$  y  $0 < s_0 < 1$ . Teniendo en cuenta esto, los coeficientes del desarrollo (3.100) están dados por

$$\begin{aligned} f_0 &= f_N, \\ A_j &= -\frac{\rho}{2} \sum_{\mu, \nu} \psi_j(\mu) \hat{c}_{\mu\nu}^{(2)}(jq) \psi_j(\nu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \frac{\psi_j^2(\mu)}{\psi_0(\mu)} \quad (j = 1, 2), \\ B &= \frac{1}{4} \left\{ \sum_{\mu} \frac{\psi_1^2(\mu) \psi_2(\mu)}{\psi_0^2(\mu)} + \rho^2 \sum_{\mu, \nu, \tau} \psi_1(\mu) \psi_1(\nu) \hat{c}_{\mu\nu\tau}^{(3)}(q, q) \psi_2(\tau) \right\} \\ C_1 &= \frac{3}{4} \left\{ \sum_{\mu} \frac{\psi_1^4(\mu)}{\psi_0^3(\mu)} - \frac{\rho^3}{2} \sum_{\mu, \nu, \tau, v} \psi_1(\mu) \psi_1(\nu) \hat{c}_{\mu\nu\tau v}^{(4)}(q, q, -q) \psi_1(\tau) \psi_1(v) \right\}, \end{aligned} \quad (3.102)$$

donde las funciones de correlación directa de  $n$  cuerpos  $\hat{c}_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{n-1})$  están definidas en la sección 3.3.2 y calculadas en el apéndice B. Como se observa, estos coeficientes son funcionales de  $\psi_j(\hat{\omega})$  y funciones de  $\rho$  y  $q$ .  $f_N$  denota la energía libre por partícula de la fase nemática. En la vecindad de la transición N-SmA se espera que el parámetro de orden del esméctico sea pequeño, lo cual justifica el desarrollo. La minimización de  $\mathcal{F}$  con respecto a  $\Delta_2$  da como resultado

$$\frac{\partial f}{\partial \Delta_2} = 0 \implies \Delta = \frac{B}{2A_2} \Delta_1^2 + \dots \quad (3.103)$$

por lo que  $f$  viene dada hasta sexto orden por

$$f = f_0 + \frac{1}{2} A_1 \Delta_1^2 + \frac{1}{4!} a \Delta_1^4 + D_1 \Delta_1^6, \quad (3.104)$$

donde se ha definido el prefactor del cuarto orden como

$$a \equiv C_1 - \frac{3B^2}{A_2}. \quad (3.105)$$

La teoría convencional de Landau predice la transición nemático-esméctico cuando  $A_1 = 0$ . Esta transición es de segundo orden si  $a < 0$ , de primer orden si  $a > 0$  y tricrítica si  $a = 0$ . En este último caso se debe cumplir  $D_1 > 0$ . Este escenario tan simple es un poco ingenuo debido a que no tiene en cuenta la estabilidad mecánica de la fase esméctica.

### Análisis de bifurcación

Similar al análisis de Landau, pero más estrechamente ligado al formalismo del funcional de la densidad, es el análisis de bifurcación de la ecuación de equilibrio (3.97). Éste consiste en la construcción perturbativa de una nueva solución que se bifurca de la fase nemática, lo cual se lleva a cabo mediante la introducción de un desarrollo arbitrario de las variables dependientes e independientes del problema en potencias de un parámetro

pequeño  $\varepsilon$ . Luego se insertan en la ecuación (3.97) y se resuelve el sistema de ecuaciones resultante orden a orden en  $\varepsilon$ . En nuestro caso tenemos

$$\rho = \rho^* + \rho^{(1)}\varepsilon + \rho^{(2)}\varepsilon^2 + \dots, \quad (3.106)$$

$$s_k = s_k^* + s_k^{(1)}\varepsilon + s_k^{(2)}\varepsilon^2 + \dots, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.107)$$

$$\Delta_k = \Delta_k^{(1)}\varepsilon + \Delta_k^{(2)}\varepsilon^2 + \dots, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.108)$$

$$q = q^* + q^{(1)}\varepsilon + q^{(2)}\varepsilon^2 + \dots. \quad (3.109)$$

Si denotamos  $\xi = \{q, s_1, s_2, \dots\}$  vemos que  $f_0 = f_0(\rho, s_0)$  y  $A_1 = A_1(\rho, s_0, \xi)$ . La minimización de  $f$  con respecto a  $s_0$ ,  $\Delta_1$  y  $\xi$  da como resultado

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial s_0} &= \frac{\partial f_0}{\partial s_0} + \frac{1}{2}\Delta_1^2 \frac{\partial A_1}{\partial s_0} = 0, \\ \frac{\partial f}{\partial \Delta_1} &= \Delta_1 \left( A_1 + \frac{1}{6}a\Delta_1^2 \right) = 0, \\ \frac{\partial f}{\partial \xi} &= \frac{1}{2}\Delta_1^2 \left( \frac{\partial A_1}{\partial \xi} + \dots \right) = 0. \end{aligned} \quad (3.110)$$

Introduciendo los desarrollos (3.106)–(3.109) en (3.110) se obtiene, resolviendo a orden  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$ ,

$$\begin{aligned} A_1^* &= 0, \\ \left( \frac{\partial f_0}{\partial s_0} \right)^* &= 0, \\ \left( \frac{\partial A_1}{\partial \xi} \right)^* &= 0. \end{aligned} \quad (3.111)$$

El superíndice  $*$  significa que las evaluaciones se hacen en los parámetros del punto de bifurcación, o sea  $s_0^*$ ,  $\rho^*$  y  $\xi^*$ . El orden  $\mathcal{O}(\varepsilon)$  de (3.110) da como resultado

$$s_0^{(1)} = \rho^{(1)} = \xi^{(1)} = 0. \quad (3.112)$$

Por último, las ecuaciones relevantes de orden  $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$  son

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_0^2} \right)^* s_0^{(2)} + \left( \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_0 \partial \rho} \right)^* \rho^{(2)} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial A_1}{\partial s_0} \right)^* &= 0, \\ \left( \frac{\partial A_1}{\partial s_0} \right)^* s_0^{(2)} + \left( \frac{\partial A_1}{\partial \rho} \right)^* \rho^{(2)} + \frac{1}{6}a^* &= 0, \end{aligned} \quad (3.113)$$

las cuales pueden ser resueltas en función de los parámetros de bifurcación  $\rho^*$ ,  $s_0^*$  y  $\xi^*$  como

$$\begin{aligned} s_0^{(2)} &= - \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial A_1}{\partial s_0} \right)^* + \left( \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_0 \partial \rho} \right)^* \rho^{(2)} \right] / \left( \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_0^2} \right)^*, \\ \rho^{(2)} &= \frac{b^*}{6c^*}, \end{aligned} \quad (3.114)$$

donde

$$\begin{aligned} b^* &\equiv a^* - 3 \left( \frac{\partial A_1}{\partial s_0} \right)^{*2} / \left( \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_0^2} \right)^*, \\ c^* &\equiv - \left( \frac{\partial A_1}{\partial \rho} \right)^* + \left( \frac{\partial A_1}{\partial s_0} \right)^* \left( \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_0 \partial \rho} \right)^* / \left( \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_0^2} \right)^*. \end{aligned} \quad (3.115)$$

Estas ecuaciones describen el cambio del parámetro de orden nemático  $s_0$  de la rama esméctica cuando la densidad aumenta desde  $\rho^*$  hasta  $\rho^* + \varepsilon^2 \rho^{(2)}$ . Necesitaremos además saber cómo cambia el parámetro de orden nemático  $s_{0,N}$  de la rama nemática cuando el cambio de densidad es  $\varepsilon^2 \rho^{(2)}$ . Esto se determina a través del desarrollo en potencias de  $\varepsilon$  de la condición de equilibrio  $(\partial f_0 / \partial s_0) = 0$ , y da como resultado  $s_{0,N} = s_0^* + \varepsilon s_{0,N}^{(1)} + \varepsilon^2 s_{0,N}^{(2)}$ , con

$$\begin{aligned} s_{0,N}^{(1)} &= 0, \\ s_{0,N}^{(2)} &= -\rho^{(2)} \left( \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_0 \partial \rho} \right)^* / \left( \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_0^2} \right)^*. \end{aligned} \quad (3.116)$$

Usando las ecuaciones (3.114) y (3.116) encontramos que, para una variación de la densidad igual a  $\varepsilon^2 \rho^{(2)}$ , la variación de la energía del nemático es

$$\begin{aligned} \delta f_0 &\equiv f_0(\rho^* + \varepsilon^2 \rho^{(2)}, s_0^* + \varepsilon^2 s_0^{(2)}) - f_0(\rho^* + \varepsilon^2 \rho^{(2)}, s_0^* + \varepsilon^2 s_{0,N}^{(2)}) \\ &= \frac{\varepsilon^4}{2} \left( \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_0^2} \right)^* (s_0^{(2)2} - s_{0,N}^{(2)2}) + \varepsilon^4 \left( \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_0 \partial \rho} \right)^* \rho^{(2)} (s_0^{(2)} - s_{0,N}^{(2)}) \\ &= \frac{\varepsilon^4}{8} \left( \frac{\partial A_1}{\partial s_0} \right)^{*2} / \left( \frac{\partial^2 f_0}{\partial s_0^2} \right)^* = \frac{\varepsilon^4}{4!} (a^* - b^*). \end{aligned} \quad (3.117)$$

De la segunda ecuación del sistema (3.113) se deduce que en la vecindad de la bifurcación N-SmA

$$A_1 = A_1^* + \left( \frac{\partial A_1}{\partial \rho} \right)^* \rho^{(2)} \varepsilon^2 + \left( \frac{\partial A_1}{\partial s_0} \right)^* s_0^{(2)} \varepsilon^2 + \dots = -\frac{1}{6} a^* \varepsilon^2, \quad (3.118)$$

y finalmente obtenemos la diferencia entre las energías libres de las ramas termodinámicas correspondientes a las fases N y SmA a una densidad igual a  $\rho^* + \varepsilon^2 \rho^{(2)}$ :

$$f_{SmA} - f_N = \delta f_0 + \frac{1}{2} A_1 \varepsilon^2 + \frac{1}{4!} a^* \varepsilon^4 = -\frac{1}{4!} b^* \varepsilon^4, \quad (3.119)$$

donde se han omitido los términos de orden mayor a  $\varepsilon^4$ . Las funciones  $f_{SmA}$  y  $f_N$  denotan la energía libre de las ramas esméctica y nemática respectivamente. Hay que resaltar que ahora  $f_{SmA}$  y  $f_N$  no son funcionales de energía libre, sino los mínimos locales del funcional  $f$ . La rama termodinámica esméctica tiene menor energía que la nemática si se cumple  $b^* > 0$ , por lo que se esperaría una transición de segundo orden si  $b^* > 0$  y de primer orden si  $b^* < 0$ . La condición de tricriticalidad vendría dada por  $b^* = 0$ .

### Estabilidad mecánica del esméctico

Hasta el momento no hemos tenido en cuenta la estabilidad mecánica del esméctico. Ésta se determina a través de la compresibilidad isotérmica  $\kappa_T$  o, lo que es equivalente, el inverso de ésta, que se define como

$$\begin{aligned}\kappa_T^{-1} &= -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{N,T} = V \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{N,T} \\ &= \rho^3 \frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2} + 2\rho^2 \frac{\partial f}{\partial \rho} = \rho^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \rho^2},\end{aligned}\quad (3.120)$$

donde  $P$  es la presión y  $\Phi = \rho f$  es la energía libre por unidad de volumen.

En la vecindad del punto de bifurcación N-SmA, teniendo en cuenta la ecuación

$$\varepsilon^2 = \frac{\rho - \rho^*}{\rho^{(2)}} = \frac{6c^*(\rho - \rho^*)}{b^*} \quad (3.121)$$

y la ecuación (3.119), se obtiene

$$f_{SmA} = f_N - \frac{3(c^*)^2}{2b^*}(\rho - \rho^*)^2. \quad (3.122)$$

Combinando las ecuaciones (3.120) y (3.122) se determina el inverso de la compresibilidad del esméctico a través de la ecuación

$$\kappa_{T,SmA}^{-1} = \kappa_{T,N}^{-1} - \frac{3(c^*)^2}{b^*}(\rho^*)^3, \quad (3.123)$$

la cual puede ser negativa si  $b^*$  es un número cercano a cero. De acuerdo con (3.120) el inverso de la compresibilidad está relacionado con la curvatura de la densidad de energía libre en función del densidad.

Como consecuencia de este análisis hay tres posibles escenarios dependiendo del signo de  $b^*$ , de  $c^*$  (o, lo que es equivalente, del signo de  $\rho^{(2)}$ ) y de  $\kappa_{T,SmA}^{-1} - \kappa_{T,N}^{-1}$ :

- a)  $b^* > 0$  ( $f_{SmA} < f_N$ ),  $c^* > 0$  y  $\kappa_{T,SmA}^{-1} - \kappa_{T,N}^{-1} < 0$ : la transición es de segundo orden.
- b)  $b^* > 0$  ( $f_{SmA} < f_N$ ),  $c^* > 0$  y  $\kappa_{T,SmA}^{-1} < 0$ : la transición es de primer orden, análoga a la transición vapor-líquido.
- c)  $b^* < 0$  ( $f_{SmA} > f_N$ ),  $c^* < 0$  y  $\kappa_{T,SmA}^{-1} > \kappa_{T,N}^{-1} > 0$ : la transición es de primer orden.

En la figura 3.6 se esquematizan los tres posibles escenarios.



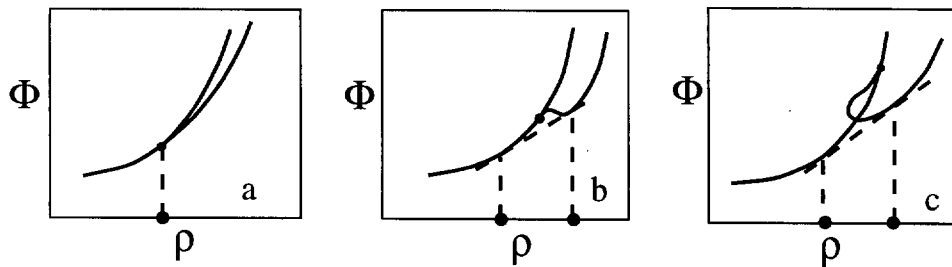


Figura 3.6: Esquema de los posibles escenarios de las transiciones de fase. Densidad de energía libre frente a la densidad  $\rho$ . El punto de bifurcación, a partir del cual parten las dos ramas termodinámicas (N y SmA) con la misma pendiente (debido a que  $\rho^{(1)} = 0$ ), está señalado en las curvas. En el eje  $\rho$  se han marcado los valores de las densidades de coexistencia como resultado de la construcción de la tangente común.

### Resultados según el modelo de orientaciones restringidas

El primer paso es analizar la aproximación del segundo coeficiente del virial, donde la energía libre se trunca a segundo orden en el desarrollo en densidades, y las funciones de correlación son

$$\hat{c}_{\mu\nu}^{(2)}(q) = 2j_0 \left( q \frac{\sigma_\mu^z + \sigma_\nu^z}{2} \right) (\sigma_\mu^z + \sigma_\nu^z)(\sigma_\mu^y + \sigma_\nu^y)(\sigma_\mu^x + \sigma_\nu^x), \quad (3.124)$$

y, por supuesto,  $c^{(n)} = 0$  para  $n > 2$ . Esta no es más que la aproximación de Onsager [104] en el modelo de orientaciones restringidas, donde la función de correlación directa a dos cuerpos coincide con la función de Mayer. Teniendo en cuenta esta aproximación, desacoplando la parte orientacional y traslacional en la densidad de partículas según la ecuación (3.99) y llevando a cabo los cálculos de  $b^*$  y  $\kappa_{SmA,N}^{-1}$  según se describió en los dos epígrafes anteriores, en función de la relación longitud anchura del paralelepípedo  $L/\sigma$  se obtienen los resultados que se muestran en la figura 3.7 (a y c). Como se puede observar, el modelo predice un punto tricrítico para  $\lambda_c \equiv L/\sigma = 6.1$ . Para valores de  $\lambda < \lambda_c$  la transición nemático-esméctico es de primer orden, mientras que para  $\lambda > \lambda_c$  es de segundo orden (véase la figura 3.7 (b y d)). Si ahora en la aproximación de Onsager no se lleva a cabo el desacoplo (véase la ecuación (3.98)) la transición, como se puede observar de la figura 3.7 (b y d) y de la discusión sobre los posibles escenarios, es siempre de segundo orden.

Si en cambio se usa la expresión completa para la energía libre y para las funciones de correlación directa según dicta la TMF, en la aproximación de desacoplo se obtiene otra vez un punto tricrítico para un valor  $\lambda_c = 7.1$  (véase la figura 3.8 (a y c)). Sin embargo, teniendo en cuenta el acoplo se obtiene que la transición N-SmA es de primer orden en el rango  $\lambda > 5.5$  (véase la figura 3.8 (b y d)). En este último escenario hay un rango de valores de  $\lambda$  ( $5 < \lambda < 5.5$ ) para el cual se cumple  $b^* > 0$ ,  $\kappa_{SmA}^{-1} \lesssim \kappa_N^{-1}$ , o sea que la transición es de segundo orden. Sin embargo, justo para estos valores de  $\lambda$  se espera que la transición N-SmA sea metastable frente a la transición I-SmA (obsérvese la línea espinodal de la transición N-SmA en la figura 3.4). La transición I-SmA no puede ser

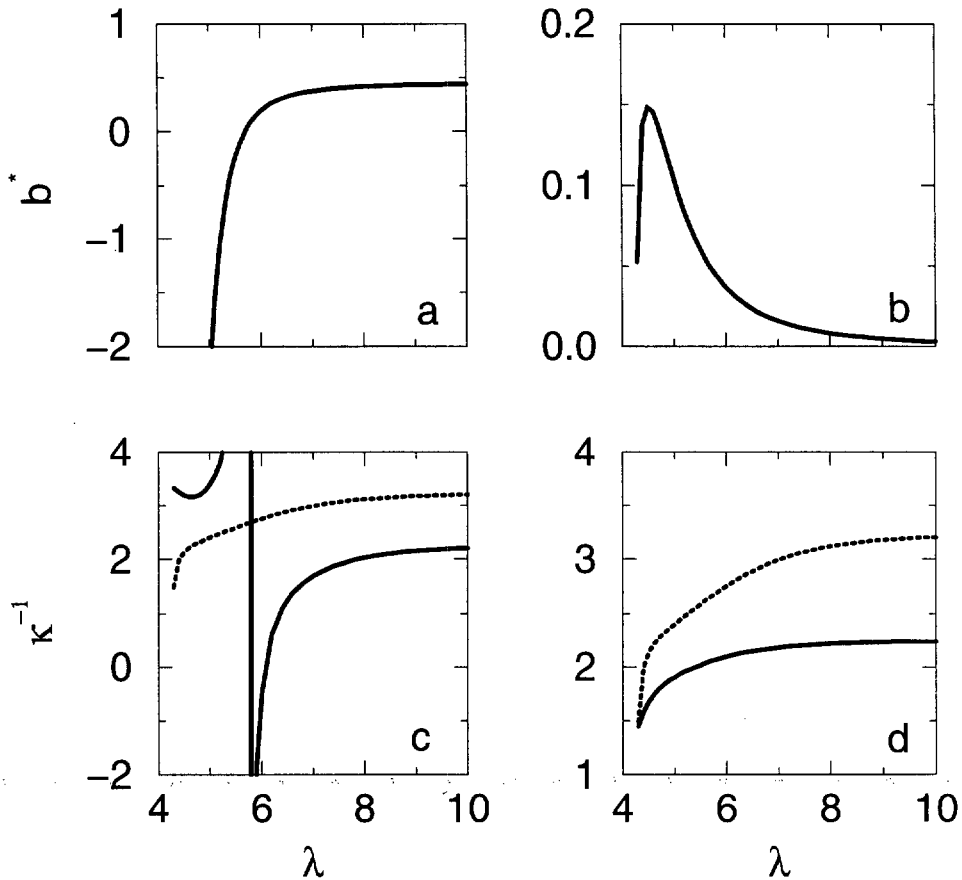


Figura 3.7: El modelo de orientaciones restringidas según la aproximación del segundo coeficiente del virial (a y c: las orientaciones y las posiciones están desacopladas; b y d: las orientaciones y las posiciones están acopladas). Las figuras c y d muestran el inverso de la compresibilidad isoérmica  $\kappa_T^{-1}$  para las fases nemática (línea de puntos) y esméctica A (línea continua) frente a  $\lambda \equiv L/\sigma$ . Las figura a y b muestran el valor del coeficiente  $b^*$  frente a  $\lambda$ .

analizada según la teoría de bifurcación debido a que es una transición fuertemente de primer orden, con lo cual pierde el sentido este análisis.

Estos resultados muestran que la transición N-SmA en un sistema de “varillas” duras es de primer orden. Hemos obtenido que la aproximación de desacoplo da un punto tricrítico que no es más que un artificio de la aproximación. Además, el orden de la transición predicho por la teoría de Onsager [104] es diferente al obtenido a través de la TMF. Uno podría argüir que la aproximación de Onsager es demasiado simple como para describir un sistema líquido-cristalino a relaciones longitud-anchura finitas. Sin embargo, en lo concerniente al orden de la transición, ambas teorías deberían describir el sistema al mismo nivel, ya que ambas son teorías de campo medio que ignoran los efectos de las fluctuaciones. Por desgracia, dificultades técnicas nos impiden hacer el mismo análisis para un sistema de partículas que rotan libremente, sin restricción alguna

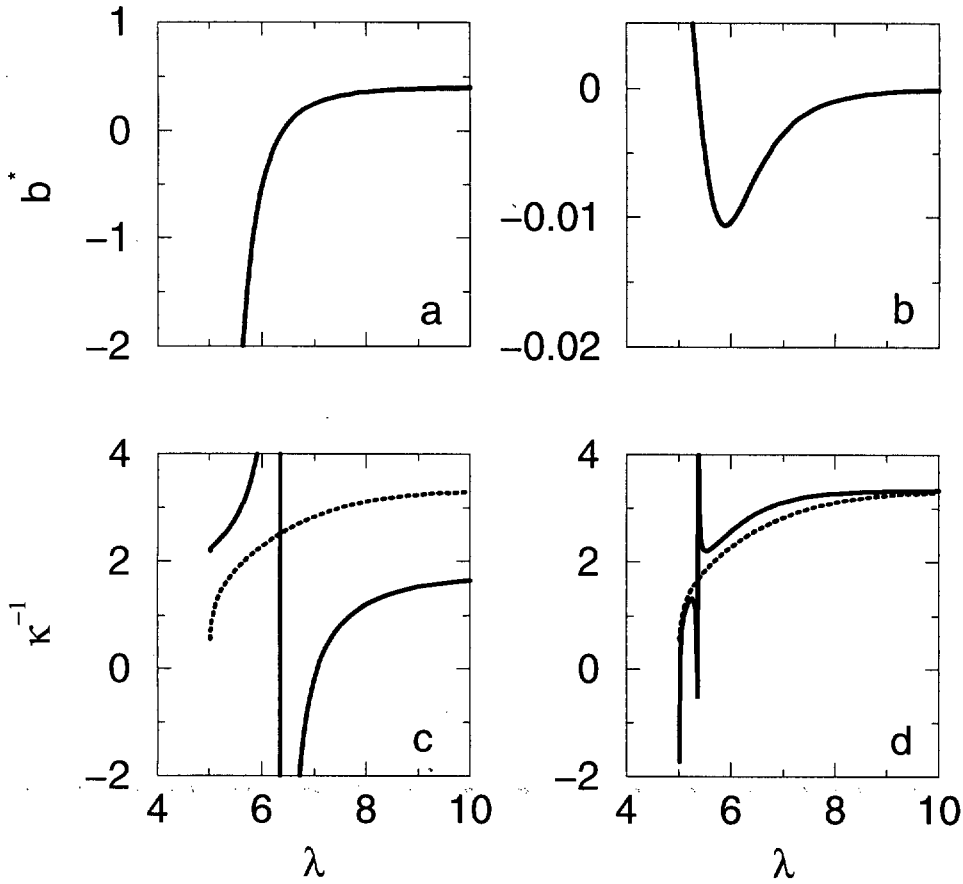


Figura 3.8: Lo mismo que en la figura 3.7 pero según la TMF.

sobre sus posibles orientaciones. No obstante, confiamos en que la TMF captura la naturaleza esencial de la transición. Esto ha sido corroborado por recientes simulaciones [113], que han dado evidencias de una transición N-SmA de primer orden en el límite  $L/D \rightarrow \infty$ . La cuestión que queda por discernir es la causa de la diferencia entre las aproximaciones de Onsager y la TMF. Poniewierski [114], considerando el problema en el límite  $L/D \rightarrow \infty$  en una teoría que incluía la contribución del tercer coeficiente del virial a la energía libre del sistema, también predijo que el orden de la transición era siempre de primer orden independientemente del valor de  $\lambda$ . Esto nos permite conjeturar que ciertamente la contribución del tercer coeficiente del virial, la cual es tratada de forma exacta en la TMF para paralelepípedos duros, es la que causa la diferencia.



# Capítulo 4

## Interfases en cristales líquidos

### 4.1 Introducción

Las películas delgadas de esméctico (PDE) libremente suspendidas en vapor están formadas por un número determinado de capas de esméctico delimitadas por dos interfases vapor-esméctico. El grosor de estas películas puede ser variado mecánicamente desde dos hasta un número arbitrariamente grande de capas. En los últimos 20 años han sido investigadas extensivamente. Como se ha descrito recientemente en [2], la motivación original para el estudio de las PDE fue intentar entender la naturaleza de las transiciones de fase en dos dimensiones, especialmente la transición de Kosterlitz-Thoules [152]. Muchos de estos estudios revelan que en las PDE existe el fenómeno conocido como “orden inducido por la interfase” (OII). Éste consiste en que a temperaturas por encima de la temperatura de transición entre dos fases líquido-cristalinas las capas adyacentes a la superficie separadora de éstas exhiben propiedades de una fase más ordenada (de temperatura más baja), mientras que las capas interiores mantienen las propiedades de la fase de temperatura mayor. Aunque la mayoría de los trabajos demuestran transiciones entre varias mesofases esmécticas para temperaturas que se encuentran en el rango de estabilidad del esméctico [2], sólo recientemente en algunos trabajos se demuestra la existencia de películas de esméctico a temperaturas por encima de la temperatura de transición ( $T_{AN}$ ) entre las fases de volumen nemática (N) y esméctica A (SmA) [126, 11].

Hace 4 años Stoebe y colaboradores [150] observaron que las PDE de un compuesto líquido-cristalino particular se mantienen estables (no se produce la ruptura espontánea) a temperaturas por encima de la temperatura de transición I-SmA ( $T_{AI}$ ). Además, al aumentar  $T$  se encontró que la película exhibía sucesivas transiciones de “thinning” capa a capa (mediante las cuales el grosor de la película disminuye discretamente), dando como resultado final una película de tan sólo dos capas que, finalmente, se rompía a 27 K por encima de  $T_{AI}$ . Un comportamiento similar ha sido observado en otro compuesto no fluorinado [59]. Este fenómeno parece ser relativamente raro, habiendo sido encontrado en sólo dos de los más de 50 compuestos investigados [150, 59]. Por otro lado, Demikhov y colaboradores [31] han observado recientemente las transiciones tipo “thinning” en un compuesto particular calentado por encima de  $T_{AN}$ , además de asegurar que han observado resultados análogos en otros compuestos que exhiben la transición N-SmA.

Estas transiciones de "thinning" parecen ser consecuencia del orden inducido por la interfase (OII) [150, 31]. El orden esméctico inducido por una interfase, relativo al nemático o al líquido isotrópico, ha sido encontrado en varios estudios de interfases libres V-I,N [1, 101], y es considerado actualmente como un fenómeno común. Teniendo en cuenta esto, es necesario entender la aparente rareza de las transiciones tipo "thinning" de las PDE y las diferencias y similitudes entre las PDE que exhiben transiciones SmA-I y SmA-N. Estas cuestiones tendrán su respuesta si sabemos responder a una cuestión más fundamental: por qué las PDE son tan estables que no se rompen, como lo hacen las películas de líquido ordinarias [112]. En las secciones 4.2 a 4.4 contestaremos a esta cuestión.

## 4.2 Metastabilidad de las películas delgadas de esméctico

En el capítulo 3, sección 3.2, se describió la teoría que usaremos para el estudio de las PDE [84]. Las interacciones moleculares se modelan con potenciales del tipo Lennard-Jones. Los perfiles de densidad y parámetro de orden son de la forma

$$\rho(z) = \begin{cases} \rho_V, & z < 0, \\ \rho(z), & 0 \leq z \leq L, \\ \rho_V, & z > L, \end{cases} \quad q(z) = \begin{cases} 0, & z < 0, \\ q(z), & 0 \leq z \leq L, \\ 0, & z > L, \end{cases} \quad (4.1)$$

que son consistentes con la presencia de dos interfases vapor-esméctico. La densidad del vapor es  $\rho_V$  y su parámetro de orden es igual a cero [84].

Una solución trivial en el proceso de minimización es aquella en la que la fase vapor ocupa todo el volumen ( $\rho(z) = \rho_V$ ,  $q(z) = 0$  para todo  $z$ ). En este caso el valor final del exceso de potencial macrocanónico por unidad de área,  $\gamma = (\Omega - \Omega_V)/A$ , después de la convergencia, es cero. Para encontrar una solución no trivial, en el proceso de iteración numérica es preciso introducir unas condiciones iniciales en los perfiles  $\rho(z)$  y  $q(z)$  muy diferentes de la solución trivial y que posean alguna información sobre el posible orden inducido en las dos interfases. Un buen candidato puede ser un perfil que simule una estructura estratificada en  $z = 0$  y  $z = L$ . Dependiendo de las condiciones termodinámicas, o sea, del valor de la temperatura  $T$  y la densidad de volumen  $\rho_V$ , el proceso iterativo converge a la solución trivial homogénea o a un perfil estructurado como el que se muestra en la figura 4.1, donde se ha escogido un perfil con 5 picos de esméctico. Éste, a su vez, puede ser usado como condición inicial en los cálculos para otros valores de los parámetros termodinámicos. Al igual que en los resultados obtenidos en el estudio de la interfase pared-I [145], una vez encontrada una solución con un número de capas determinado se pueden encontrar otras soluciones que difieran entre sí en un número entero de ellas. La estabilidad relativa de las diferentes soluciones se determina a través de los valores de  $\gamma$ , que coincide con la tensión superficial en caso de coexistencia entre las fases de volumen.

Se ha estudiado la estabilidad de estas películas con respecto a las variaciones de los parámetros termodinámicos y moleculares. Los valores de éstos se han elegido en

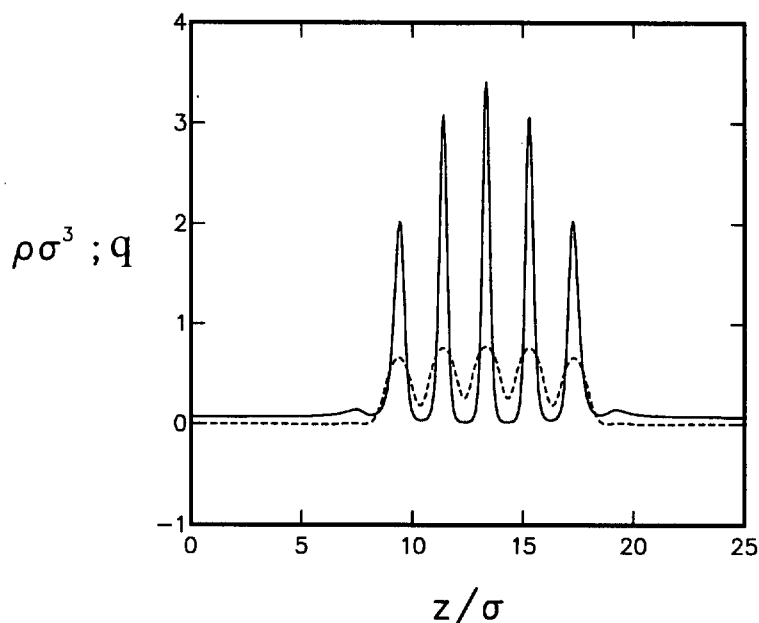


Figura 4.1: Perfiles de densidad (línea continua) y de parámetro de orden (línea de trazos) de una película de 5 capas en el punto triple V-I-SmA.

un rango cercano a la coexistencia trifásica V-I-SmA. En los cálculos se ha elegido  $\sigma_{||}/\sigma = 1.8$ . Los resultados obtenidos aparecen en las figuras 4.2 y 4.3, las cuales muestran la tensión de la película  $\gamma$  en función del grosor de ésta para varios valores de los parámetros termodinámicos y moleculares. El grosor de la película se determina a través de la integral del parámetro de orden  $q_{\text{int}} = \int_{-\infty}^{\infty} dz q(z)$ . Los resultados de las figuras corresponden a los valores  $T = 0.31$ ,  $\rho_V = 0.07049$  (que es la densidad del vapor que coexiste con el líquido a esta temperatura) y  $\epsilon_2 = 0.43$  (en unidades de  $\epsilon_1/k_B$ ,  $\sigma^{-3}$  y  $\epsilon_1$ , respectivamente), y para valores diferentes de  $\epsilon_3$ . Cuando  $|\epsilon_3|$  es suficientemente pequeño el vapor de volumen coexiste con el líquido isotrópico. Para valores mayores de  $|\epsilon_3|$  el esméctico de volumen se convierte en la fase más estable. La estabilidad del SmA relativa a I y V es la responsable de los diferentes comportamientos mostrados en las curvas de las figuras 4.2 y 4.3, donde se representan los valores estacionarios de  $\gamma$  para películas con un número diferente de capas. Cada uno de los puntos de la figura corresponde a un mínimo local del funcional. Es de esperar que cada uno de estos puntos estén separados por barreras de energía sobre las cuales el funcional no puede aportar ninguna información.

Para valores pequeños de  $|\epsilon_3|$  (en el intervalo  $[0.675, 0.68]$ ; véase la figura 4.3), las soluciones no triviales se encuentran sólo para películas con un mínimo de 5 capas. En estos casos, si el algoritmo de minimización comienza con perfiles iniciales que contengan un número menor de capas, la convergencia final es a la fase homogénea de vapor. Esto corresponde al resultado físico de ruptura de la película. A medida que  $|\epsilon_3|$  aumenta el mínimo número de capas que pueden ser estabilizadas se reduce sucesivamente desde

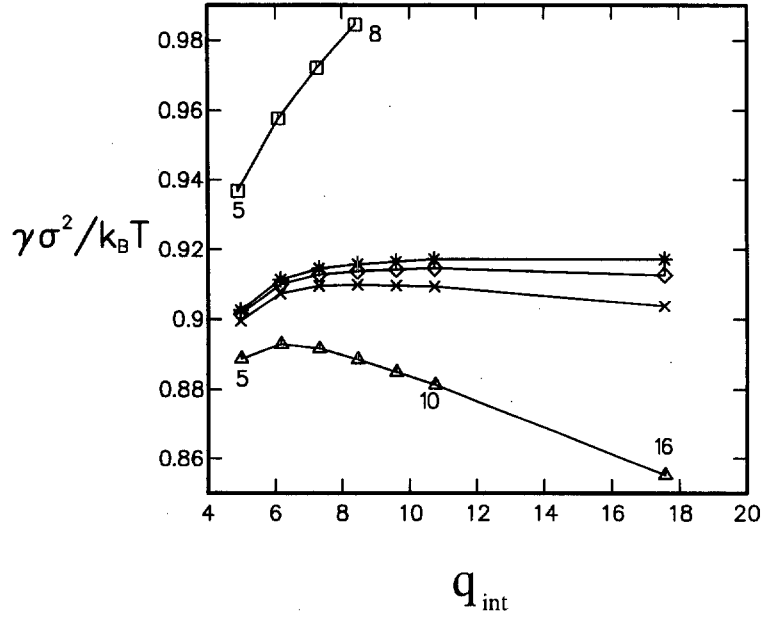


Figura 4.2: Tensión de la película en unidades reducidas frente al parámetro de orden integrado para  $T = 0.31$  y  $\rho_V = 0.07049$ . Los símbolos corresponden a los valores de  $\gamma$  obtenidos para las películas con el número de capas indicado (las líneas continuas son una guía para el ojo). De arriba abajo, los valores de  $|\epsilon_3|$  son 0.6750, 0.6786, 0.6787, 0.6789 y 0.6800.

5 hasta 1, como se muestra en la figura 4.3. Sin embargo, en este último caso la fase más estable es el esméctico en lugar del vapor, y cualquier película es metastable con respecto al esméctico de volumen. La transición de volumen V-SmA se refleja en el signo de la pendiente de  $\gamma$  en el límite asintótico de grosor infinito, cuando la variación de  $\gamma$  es lineal. Este comportamiento asintótico es fácil de entender si se tiene en cuenta que para grosores  $L$  muy grandes (los cuales son proporcionales a  $q_{int}$ ) el sistema se aproxima a una fase de esméctico de volumen confinada entre dos interfases V-SmA. En este límite el exceso de potencial macrocanónico por unidad de área viene dado por

$$\gamma = 2\gamma_{VA} - \Delta p L, \quad (4.2)$$

donde  $\Delta p = p_A - p_V$  es la diferencia entre las presiones de volumen de las fases SmA y V (ambas caracterizadas por el mismo potencial químico  $\mu$ ), y  $\gamma_{VA}$  es la tensión superficial de una interfase entre las fases de volumen V y SmA. El valor asintótico de la pendiente de  $\gamma$  es controlado por la estabilidad relativa de las fases de volumen; la más estable es aquella con mayor presión. Cuando el esméctico es el más estable la tensión de la película  $\gamma$  se convierte en negativa para un número  $L$  suficientemente grande, y el mínimo absoluto del potencial macrocanónico se encuentra cuando el SmA llena todo el espacio. Cuando la fase de vapor es la más estable, la tensión de la película crece asintóticamente con  $L$ .



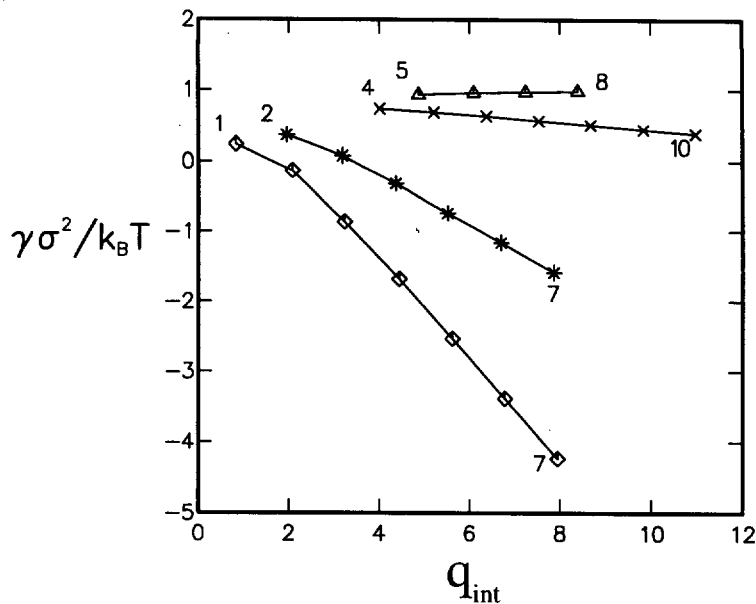


Figura 4.3: Lo mismo de la figura 4.2, pero para un rango más amplio del parámetro  $|\epsilon_3|$ . De arriba abajo, sus valores son 0.675, 0.700, 0.800 y 0.900.

Los detalles del comportamiento cerca de la transición de volumen son mostrados en la figura 4.2. Justo en la coexistencia V-SmA  $\Delta p = 0$  y la tensión de la película se aproxima a un valor constante  $2\gamma_{VA}$ . Esta situación debe asociarse con los resultados físicos obtenidos en la mayoría de los experimentos [150]. En la figura 4.2 esto ocurre para  $|\epsilon_3| = 0.6786$ . Para valores menores de este parámetro la tensión de la película aumenta monótonamente con el grosor, desde un valor correspondiente a una película de 5 capas. Para valores ligeramente por encima de éste, cuando la fase SmA es la más estable, la tensión de la película exhibe un máximo entre 5 y 10 capas. Esto puede implicar la existencia de transiciones de primer orden entre películas con diferente número de capas, cuando dos de éstas tienen el mismo valor de  $\gamma$ . No obstante, ambas películas en coexistencia son metastables con respecto al esméctico de volumen. Viendo esto no podemos descartar la posibilidad de una dependencia más compleja de  $\gamma$  con el grosor de las películas (mediante la aplicación de un modelo molecular diferente). Por ejemplo, en las situaciones experimentales más relevantes, en las que se garantiza coexistencia V-SmA, podemos suponer una variación no monótona y/o una pendiente inicial negativa de  $\gamma$  como función de  $L$ .

Otra propiedad que se revela en las figuras 4.2 y 4.3 es la “longitud de penetración”, o sea, la distancia desde la interfase hacia el interior de la película necesaria para que los efectos de superficie desaparezcan. Es plausible asociar esta longitud con la mitad del grosor de una película  $L/2$  a partir del cual se cumple la variación lineal de  $\gamma$  con  $L$ , según la ecuación (4.2). Viendo la figura 4.2, para valores de  $|\epsilon_3|$  cercanos al valor que determina la coexistencia V-SmA esto parece ocurrir para un grosor ligeramente mayor de 10 capas. Se puede observar, además, que la variación de  $\gamma$  desde el mínimo número de capas que se

pueden estabilizar hasta 10 es  $\sim 2\%$ . En las medidas experimentales hechas inicialmente por Stoebe y colaboradores [150] se encontró que  $\gamma$  era aproximadamente constante para películas que varían en su grosor desde 2 hasta 100 capas, con una resolución experimental del 5%, lo cual fue descrito como un comportamiento sorprendente. En experimentos más recientes [88] la tensión  $\gamma$  resultó ser independiente del grosor de la película con una resolución experimental del 1%.

### 4.3 Conexión con el fenómeno de “wetting”

En esta sección estudiaremos el comportamiento de “wetting” entre las diferentes interfasas generadas por las fases de volumen SmA, I y V, eligiendo los parámetros de tal forma que la fase N nunca sea estable. Para ello determinaremos primero las tres tensiones superficiales involucradas [84]. Esperamos que el “wetting” por SmA de la interfase V-I induzca un alto grado de OII que, finalmente, pueda explicar las transiciones de “thinning” que se observan experimentalmente. Usando la ecuación (4.2) podemos obtener la tensión superficial  $\gamma_{VA}$  haciendo  $L \rightarrow \infty$  y eligiendo los parámetros que determinan la coexistencia V-SmA. En la práctica, como ha sido comentado anteriormente, la tensión de la película bajo estas condiciones es esencialmente constante para grosores mayores de 10 capas; no obstante se han obtenido los resultados para películas de 20 capas. Alternativamente, se podría calcular  $\gamma_{VA}$  generando una interfase semiinfinita entre dos fases de volumen (V y SmA), como se hizo en [94] para el cálculo de  $\gamma_{VI}$  en la interfase vapor-líquido. Sin embargo, esta aproximación es problemática, como destacó por primera vez Widom [177] en un contexto diferente, debido a la ambigüedad obtenida para  $\gamma$  cuando alguna de las fases en coexistencia es modulada espacialmente. La presente aproximación, basada en el comportamiento asintótico de las películas de esméctico [84], no exhibe esta ambigüedad, ya que el método no requiere de la sustracción del potencial macrocanónico de una fase modulada.

Mediante un método análogo se puede generar una película de esméctico suspendida en un líquido isótropo en lugar del vapor, por lo que podemos calcular la tensión superficial  $\gamma_{IA}$  de la interfase I-SmA [84]. Eligiendo las condiciones de estado de tal forma que el vapor y el líquido isótropo también estén en coexistencia (como se cumple para las curvas de las figuras 4.2 y 4.3 cuando  $|\epsilon_3|$  es suficientemente pequeño) seremos capaces de obtener las tres tensiones superficiales:  $\gamma_{VA}$ ,  $\gamma_{IA}$  y  $\gamma_{VI}$  (esta última calculada por el mismo método utilizado en [94]), necesarias para el estudio del comportamiento de “wetting”. La figura 4.4 ilustra la determinación de  $\gamma_{VA}$  y  $\gamma_{IA}$  mediante la extrapolación de  $\gamma$  para valores de  $L$  muy grandes.

En la tabla 4.1 se da un sumario de los resultados obtenidos para una temperatura  $T = 0.31$  y para diferentes valores de los parámetros  $\epsilon_2$  y  $\epsilon_3$ , que han sido variados simultáneamente de tal forma que se mantenga la coexistencia trifásica V-I-SmA [84]. En la tabla también se muestran los valores de los coeficientes de “spreading”, definidos por

$$S_I = \gamma_{VA} - (\gamma_{VI} + \gamma_{IA}), \quad (4.3)$$

$$S_A = \gamma_{VI} - (\gamma_{VA} + \gamma_{IA}), \quad (4.4)$$

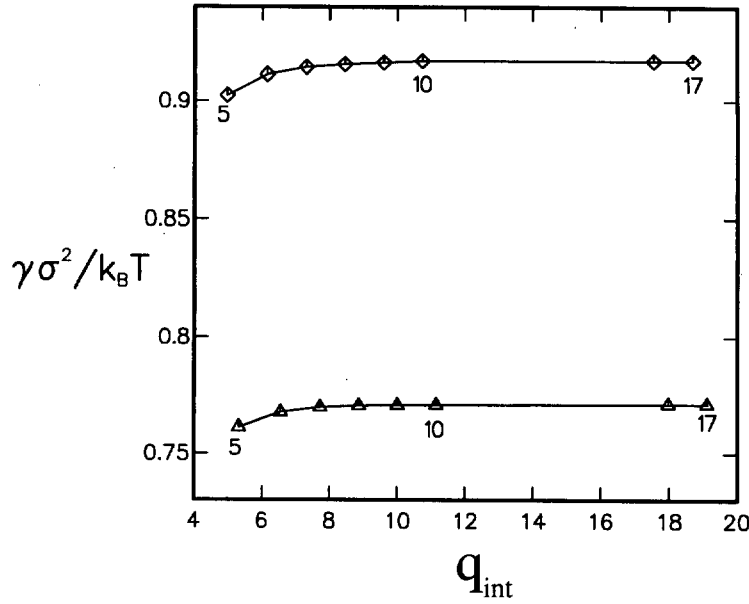


Figura 4.4: Tensión de la película en unidades reducidas frente a  $q_{int}$  en las condiciones del punto triple V-I-SmA:  $T = 0.31$ ,  $\epsilon_2 = 0.43$  y  $|\epsilon_3| = 0.6786$ . La curva superior e inferior corresponden a una película de esméctico suspendida en vapor o en un líquido isotrópico, respectivamente.

los cuales son usados en la caracterización del “wetting” de la interfase V-SmA por el líquido isotrópico y de la interfase V-I por el esméctico, respectivamente (se cumple  $S_I - S_A = 2(\gamma_{VA} - \gamma_{VI})$ ). En todos los casos se obtiene  $S_I > S_A$  ( $\gamma_{VA} > \gamma_{VI}$ ), lo cual indica que el vapor “prefiere” estar en contacto con el líquido isotrópico en lugar de estarlo con el SmA; o sea, el líquido isotrópico moja parcialmente la interfase V-SmA, mientras que no hay mojado de la interfase V-I por el SmA. Una tendencia general indicada en la tabla 4.1 es que el coeficiente  $S_I$  aumenta de forma monótona con  $\epsilon_2$  (disminuye con  $|\epsilon_3|$ ), lo cual sugiere que el mojado por el líquido isotrópico puede llegar a convertirse en mojado completo, o sea,  $S_I \rightarrow 0$  para valores mayores de  $\epsilon_2$ . Aunque puede ser que se produzca primero la transición de volumen I-N, no se ha estudiado esta posibilidad porque estamos más interesados en determinar si se dan las condiciones de mojado parcial por el SmA.

Antes de considerar esta cuestión es interesante observar otras dos tendencias indicadas en la tabla 4.1. Ambas tensiones superficiales,  $\gamma_{VA}$  y  $\gamma_{IA}$ , exhiben un máximo muy débil en función de  $\epsilon_2$  o  $\epsilon_3$ , mientras que  $\gamma_{VI}$  se mantiene prácticamente constante. Este comportamiento no es sorprendente si se tiene en cuenta que el orden orientacional y el orden esméctico presentes en la interfase V-I son muy débiles, y son sólo ligeramente modificados por los cambios en  $\epsilon_2$  y  $\epsilon_3$  [94]. La existencia de un máximo en  $\gamma_{IA}$  (y por tanto en  $\gamma_{VA}$ ) es igualmente causada por una competición entre el orden orientacional y el orden esméctico bajo las presentes variaciones de los parámetros. Ambas contribuciones a  $\Omega$ , o sea, los términos directamente proporcionales a  $\epsilon_2$  y a  $|\epsilon_3|$ , son negativas. Por

$\epsilon_2$	$\epsilon_3$	$\gamma_{VA}$	$\gamma_{IA}$	$\gamma_{VI}$	$S_I$	$S_A$
0.30	-0.8529	0.4274	0.3693	0.1031	-0.0450	-0.6936
0.43	-0.6786	0.4586	0.3855	0.1034	-0.0304	-0.7407
0.50	-0.5747	0.4448	0.3562	0.1035	-0.0149	-0.6975

Tabla 4.1: Variación de la tensión superficial (en unidades reducidas) y de los coeficientes de “spreading” con los parámetros moleculares, para  $T = 0.31$ .

lo tanto, si se quiere mantener la coexistencia, cuando  $\epsilon_2$  aumenta  $|\epsilon_3|$  debe decrecer, y viceversa. El efecto de esta competición en la interfase posiblemente lleva consigo el comportamiento no monótono de  $\gamma_{IA}$ .

El no mojado de la interfase V-I por el esméctico no está de acuerdo con la conclusión a que se llega en [94], donde se asegura que la fase SmA moja parcialmente la interfase V-I, lo cual requiere que se cumpla  $S_A > S_I$  (o  $\gamma_{VA} < \gamma_{VI}$ ). La conclusión a que se llega en [94] se basa en la observación de oscilaciones débiles en los perfiles  $\rho(z)$  y  $q(z)$  de la interfase V-I. Esto implica que sólo existe un grado muy débil de orden esméctico inducido en la interfase. Sin embargo, este orden no parece ser suficiente para producir mojado parcial por el SmA, si nos guiamos por los resultados presentes. Se ha estudiado el comportamiento de “wetting” en un rango de parámetros intermedios entre los expuestos en la tabla 4.1 y los usados en [94] sin que se hayan encontrado diferencias cualitativas. Esto se indica en la tabla 4.2 [84]. Ahora la temperatura  $T$  es sistemáticamente disminuida, mientras que los parámetros  $\epsilon_2$  y  $\epsilon_3$  son ajustados para mantener la coexistencia trifásica, como se hizo anteriormente. A su vez, se ha mantenido aproximadamente constante el valor de  $\Delta\epsilon_2 = \epsilon_{2,t} - \epsilon_2$ , donde  $\epsilon_{2,t}$  es el valor de  $\epsilon_2$  que produce un punto triple V-I-N a una temperatura fija y  $|\epsilon_3|$  se ha tomado suficientemente pequeño. En esta teoría  $\epsilon_{2,t}$  sólo depende de la temperatura, y la condición de  $\Delta\epsilon_2$  constante se impone para eliminar cualquier influencia del orden nemático en el comportamiento de “wetting”. Como antes, se sigue encontrando que  $\gamma_{VA} - \gamma_{VI}$  es siempre positivo y que la fase SmA sigue sin mojar la interfase V-I. Mientras que la tabla indica que esta magnitud se reduce al disminuir la temperatura, la tendencia sugiere que sólo se aproximará a cero para valores no físicos de ésta (para temperaturas excesivamente bajas).

T	$\epsilon_2$	$\Delta\epsilon_2$	$\epsilon_3$	$\gamma_{VA}$	$\gamma_{IA}$	$\gamma_{VI}$	$S_I$	$S_A$
0.31	0.50	0.0984	-0.5747	0.4448	0.3562	0.1035	-0.0149	-0.6975
0.29	0.43	0.0976	-0.5509	0.4980	0.3580	0.1877	-0.0477	-0.6683
0.25	0.30	0.1033	-0.5109	0.6865	0.3952	0.4350	-0.1437	-0.6467
0.21	0.20	0.1000	-0.4574	1.0338	0.4768	0.8344	-0.2774	-0.6762

Tabla 4.2: Variación de la tensión superficial (en unidades reducidas) y de los coeficientes de “spreading” con la temperatura.

## 4.4 Transiciones del tipo “thinning”

Como se comentó en la introducción, las transiciones del tipo “thinning” son aquellas en las que las capas de esméctico se funden sucesivamente haciendo que la película disminuya su grosor de forma discreta, mientras que el líquido resultante de la fusión es absorbido por el reservorio que rodea a la película y que contiene el líquido isótropo de volumen. Se ha sugerido [150] que la fusión de las capas ocurre en el interior de la película en lugar de en la interfase V-SmA, ya que existe orden inducido por la interfase. Hay dos resultados experimentales bien establecidos sobre la fenomenología del “thinning”: el primero consiste en que estas películas no aumentan su grosor espontáneamente cuando se enfría la muestra, y el segundo es que las transiciones no ocurren espontáneamente cuando la temperatura se mantiene constante, sino que son inducidas por los cambios de ésta. ¿Puede nuestra teoría arrojar alguna luz sobre estos resultados? Al respecto hay que decir que, bajo la suposición de que las interacciones moleculares sean modeladas por interacciones del tipo Lennard-Jones (véase la sección 4.2), este modelo no predice orden inducido por la interfase en grado significativo, como se demuestra con el comportamiento de “wetting” descrito en la sección anterior. Podemos imaginar, sin embargo, otros escenarios que se puedan obtener mediante la mejora del modelo donde tenga lugar el OII y, en consecuencia, se puedan explicar las sucesivas transiciones de “thinning” al aumentar la temperatura. Por ejemplo, las transiciones del tipo “thinning” capa a capa pueden ocurrir al aumentar la temperatura si la tensión de la película en coexistencia con el vapor de volumen decrece monotonamente con el grosor, en lugar de crecer como muestran en las figuras 4.2 y 4.3. Por otro lado, muchas de las peculiaridades de este fenómeno pueden ser explicadas por el hecho de que estas películas son solamente metastables. En particular, los dos aspectos mencionados anteriormente sobre la no espontaneidad y el crecimiento o reducción de la película con el cambio de temperatura, sugieren que el experimento no mide auténticas transiciones termodinámicas, sino que más bien detecta las inestabilidades espinodales o los límites de metastabilidad de las sucesivas capas de la película.

Otra cuestión importante sobre los resultados experimentales [150] es que las transiciones del tipo “thinning” han sido observadas para una clase particular de cristales líquidos compuestos de materiales parcialmente fluorinados [59]. En todos los demás casos los autores afirman que las PDE se rompen a una temperatura igual o inferior a  $T_{IA}$ . Los resultados mostrados hasta el momento son completamente consistentes con el comportamiento anterior. Las curvas de las figuras 4.2 y 4.3 para valores de  $|\epsilon_3| < 0.67686$  representan a las PDE bajo las condiciones de coexistencia V-I, cuando la fase de volumen SmA es metastable con respecto a V y a I. Se han estudiado también las PDE bajo condiciones físicas más relevantes, fijando  $\epsilon_3$  y variando la temperatura alrededor del punto triple V-I-SmA. Las curvas de la tensión de la película están mostradas en la figura 4.5 y, como se observa, son muy similares a las mostradas en las figuras 4.2 y 4.3 (la rama termodinámica considerada ahora es la correspondiente a la coexistencia V-I cuando  $T > T_{IA}$  y su extensión metastable cuando  $T < T_{IA}$ ). Con el aumento de la temperatura (o disminución de  $|\epsilon_3|$ ) encontramos que el mínimo número de capas que pueden ser estabilizadas aumenta y, en último término, tiende a infinito. Esto se

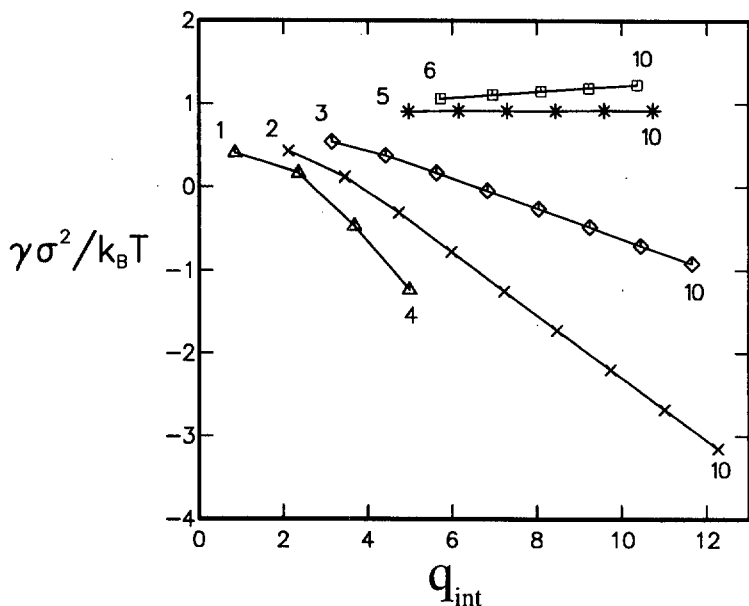


Figura 4.5: Tensión de la película en función del grosor de ésta a diferentes temperaturas para valores fijos de  $\epsilon_2 = 0.43$  y  $|\epsilon_3| = 0.6786$ . De arriba abajo, las temperaturas en unidades reducidas son  $k_B T/\epsilon_1 = 0.312, 0.310, 0.300, 0.290$  y  $0.279$ .

muestra en la figura 4.6, donde se representa la temperatura máxima para la cual cada película es metastable en función del grosor de ésta. La mayor parte del rango de temperaturas mostrado en la figura se encuentra por debajo de la temperatura del punto triple  $T_{VIA} = 0.31$ . Por encima de  $T_{VIA}$  la película existe sólo en un rango muy reducido de temperaturas, cuyo límite máximo es la temperatura espinodal de la transición del esméctico de volumen. Queda demostrado, a partir de estos resultados, que una película de  $n$  capas se convierte en inestable antes que la de  $n + 1$  capas. Esto significa que si intentamos aumentar la temperatura para fundir una capa la película entera se convierte en inestable y se rompe espontáneamente.

Como se ha mencionado en la sección 4.2, nuestros cálculos no arrojan ninguna información sobre la naturaleza de las barreras de energía que separan los sucesivos mínimos locales del potencial macrocanónico  $\Omega$ , o sea, sobre la altura de dichas barreras y su evolución cuando varían los parámetros termodinámicos y moleculares. No obstante, podemos obtener alguna información mediante el seguimiento de los perfiles  $\rho(z)$  y  $q(z)$  durante las sucesivas iteraciones generadas en el proceso de minimización de  $\gamma$  por gradientes conjugados. Este algoritmo puede ser considerado como un tipo de evolución temporal de un sistema puramente disipativo controlado por dos variables sin ley de conservación alguna (si una de las variables satisface alguna ley de conservación local, la dirección en el espacio de fases a lo largo de la cual la película se convierte en inestable puede cambiar). En particular, al aumentar la temperatura y sobrepasar el punto de inestabilidad de la película encontramos que los picos del perfil de densidad más cercanos a la interfase (figura 4.1) desaparecen primero. Esto es consistente con que no hay

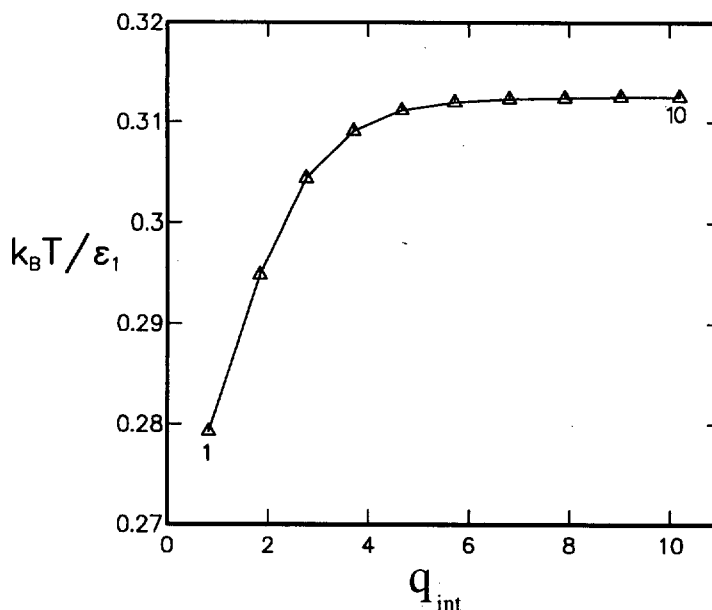


Figura 4.6: Temperaturas de ruptura de la película en función de  $q_{int}$  para  $\epsilon_2 = 0.43$  y  $|\epsilon_3| = 0.6786$ . Los números de capas que corresponden a cada símbolo van, consecutivamente, de 1 a 10 (están marcados el primero y el último). La línea sólo es una guía para el ojo.

mojado por SmA. La conclusión a la que llegamos es que el orden de desaparición de las barreras de energía entre películas de un número diferente de capas es el argumento principal para explicar los resultados experimentales [150]. Lo que se requiere, por tanto, es invertir el orden de desaparición de las barreras en este modelo, de tal forma que la barrera que separa los mínimos de las películas con un número de capas  $n$  y  $n + 1$  desaparezca a una temperatura más baja que la que existe entre las películas con  $n - 1$  y  $n$  capas. La variación de las barreras con el grosor de las películas y las condiciones de estado debe ser distinguida de la variación de la tensión de la película, como las mostradas en las figuras 4.2, 4.3 y 4.5. Es probable que un orden esméctico inducido por la interfase lo suficientemente fuerte como para producir un mojado parcial o completo por el SmA en la interfase V-I dé como resultado el orden deseado en la desaparición de las barreras. Sin embargo, esto no es necesariamente suficiente, como ocurre en la mayoría de las películas que se rompen a una temperatura  $T = T_{IA}$ , fenómeno observado en muchos materiales líquido-cristalinos que exhiben mojado parcial por el SmA [150].

## 4.5 Nuevo modelo para el orden inducido por la interfase

Con el objetivo de modificar las interacciones moleculares para promover el OII, introduciremos un modelo de interacciones moleculares diferente al usado en las secciones

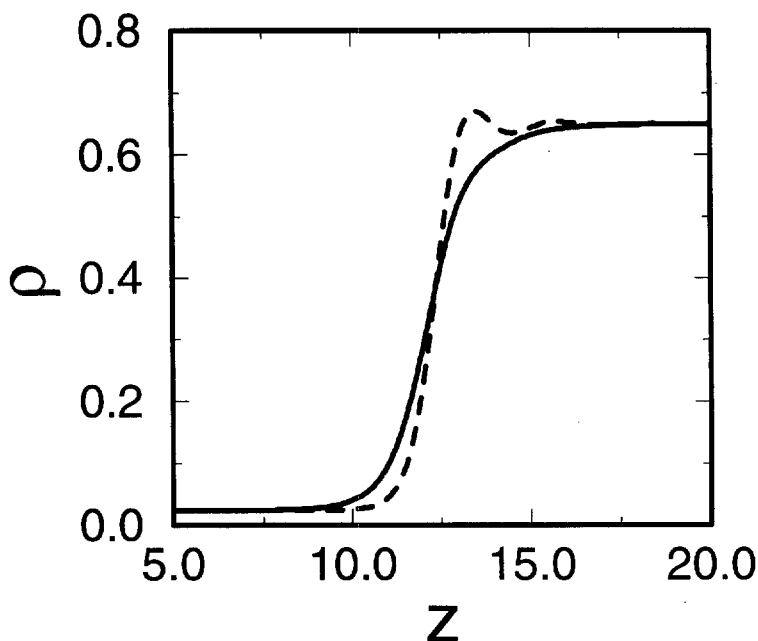


Figura 4.7: Perfiles de densidad de una interfase V-I para valores diferentes de  $\lambda_1$ . Línea continua:  $\lambda_1 = 2$ ; línea discontinua:  $\lambda_1 = 5$ .

anteriores [85, 144]. Las funciones  $V_n(r)$  con  $n = 1 - 4$  (véase el capítulo 3, sección 3.2) serán ahora potenciales del tipo Yukawa con alcances diferentes, en lugar del comúnmente utilizado potencial de Lennard-Jones. De forma explícita,

$$V_n(r) = \begin{cases} 0, & r < 1, \\ -\frac{1}{r} \exp[-\lambda_n(r - 1)], & r > 1. \end{cases} \quad (4.5)$$

Como de costumbre, las distancias están expresadas en unidades del diámetro equivalente del elipsoide de revolución del sistema de referencia  $\sigma = (\sigma_{\parallel}\sigma_{\perp}^2)^{1/3}$ . Para motivar el uso de la ecuación (4.5) se debe tener en cuenta que la anchura de la interfase vapor-líquido escala aproximadamente con el alcance  $\lambda^{-1}$  del potencial isotrópico  $V_1(r)$ . En la figura 4.7 se muestran dos perfiles de densidad para dos valores diferentes del alcance del potencial isotrópico ( $\lambda_1 = 2$  y  $\lambda_1 = 5$ ). Se observa claramente que la interfase más abrupta es aquella generada por un potencial isotrópico de alcance más corto.

Las interacciones proporcionales a  $V_3(r)$  y  $V_4(r)$  inducen orden orientacional (y a su vez promueven orden esméctico [145]) en presencia de inhomogeneidades espaciales. En particular, se puede demostrar que la contribución de estos términos a  $\Omega$  es proporcional al cuadrado del gradiente de la densidad  $d\rho(z)/dz$  [83, 166] y, por lo tanto, el orden inducido en la interfase por éstos debe crecer al reducir la anchura de la interfase (o sea al reducir  $\lambda_1^{-1}$ ). A la vez, es de esperar un efecto adicional en el mismo sentido mediante el incremento de  $\lambda_3^{-1}$  y  $\lambda_4^{-1}$ , de tal forma que los potenciales  $V_3(r)$  y  $V_4(r)$  sean capaces de “abarcarse” una mayor extensión de la interfase [85, 144]. En esencia, estos cambios permiten controlar el orden inducido en la interfase al variar el gradiente



de densidad en ésta mediante el cambio en los rangos de los potenciales anisótropos de la interacción atractiva. Esto viene a ser análogo a utilizar un campo externo de un alcance arbitrario [145, 106]. Aunque no hay una base rigurosa para justificar la elección de estos potenciales, confiamos en que los efectos producidos por tener en cuenta diferentes  $\lambda_n$  compensen de forma aproximada algunas características omitidas en la teoría, principalmente los efectos de orden orientacional producidos por la interacción de volumen excluido del sistema de referencia.

Debido a que los alcances de los potenciales pueden ser del orden del diámetro molecular se ha utilizado el método descrito en la sección 3.2 del capítulo 3 para evaluar las convoluciones de los potenciales con la densidad y el parámetro de orden. Este método es similar a utilizar una interpolación por “splines” cúbicos entre los puntos de la partición [166] y evaluar las integrales de la convolución de forma analítica. Sin embargo, para perfiles que oscilan muy rápidamente la interpolación numérica puede inducir valores negativos de la densidad, por lo que el método de aproximar el perfil de densidad por funciones escalón con soporte en  $(z_i - \Delta z/2, z_i + \Delta z/2)$ ,  $i = 1, \dots, N$ , es preferible. En los cálculos se ha usado  $\Delta z = 0.05$  en unidades del diámetro del esferoide y un número de puntos  $N = L/\Delta z \approx 1000$ .

## 4.6 Comportamiento de “wetting”

Ahora el número de parámetros del modelo crece con la inclusión de  $\epsilon_4$  y los diferentes  $\lambda_n$ . Una restricción para los posibles valores de estos parámetros es el requerimiento de producir un diagrama de fases físicamente razonable. Se han encontrado comportamientos patológicos en un rango de estos parámetros: por ejemplo, una coexistencia entre la fase N y la SmA en la que la primera tiene una densidad media mayor [85]. Se ha encontrado también que las relaciones  $\lambda_n/\lambda_1$  para  $n = 2 - 4$  no pueden ser mucho menores que uno; de lo contrario el modelo produce una fase “lamelar” periódica constituida por picos separados por un periodo muy grande, semejante a una serie consecutiva de interfases vapor-líquido. Aun así el modelo predice diagramas de fase de volumen correctos para un amplio rango de parámetros dentro del cual encontraremos comportamientos superficiales marcadamente diferentes a los descritos en las secciones anteriores.

### 4.6.1 “Wetting” y “layering” en la interfase vapor-líquido

En esta subsección describiremos el comportamiento de wetting en una interfase libre vapor-líquido y el orden inducido en ésta [85]. El diagrama de fases de volumen en este caso exhibe un punto triple a una temperatura  $T_{AI}$  en el cual coexisten las fases V, I y SmA simultáneamente. Una región de coexistencia I-SmA se extiende más allá de las líneas de coexistencia V-SmA hacia temperaturas y densidades mayores (los posibles diagramas de fases producidos por la teoría han sido descritos en la sección 3.2). Aunque este comportamiento de volumen ha sido encontrado con anterioridad, la existencia del OII en la interfase V-I es un nuevo fenómeno predicho por la teoría.

Mostraremos los resultados típicos obtenidos para los siguientes valores de los pará-

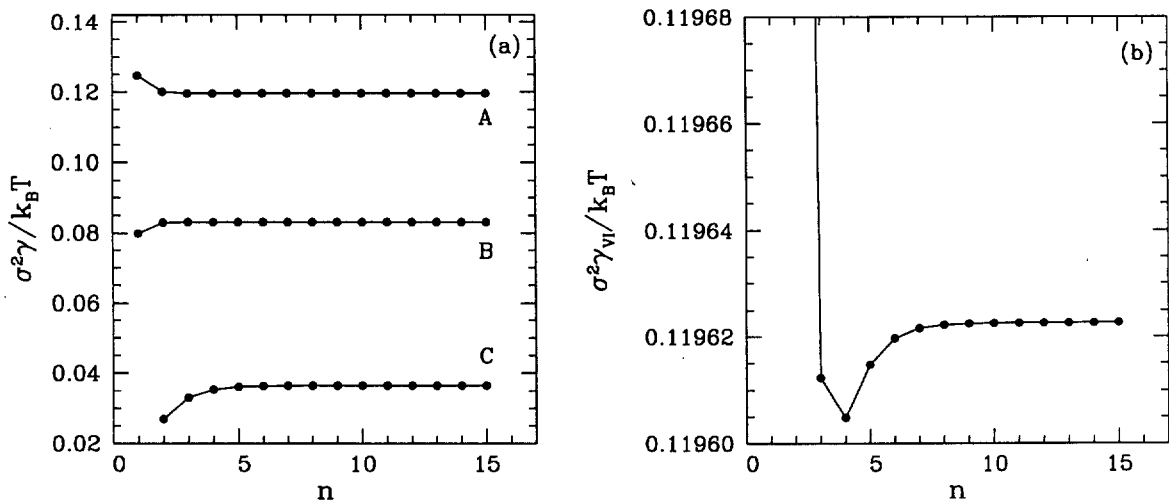


Figura 4.8: (a) Tensión superficial (en unidades reducidas) de la interfase V-I en el punto triple V-I-SmA, en función del número de capas de esméctico adsorbidas (A). Las tensiones superficiales calculadas se representan con símbolos mientras que la línea continua es sólo una guía para el ojo. B y C: variación de la mitad de la tensión de la película para películas de esméctico suspendidas en el vapor y en el líquido de volumen, respectivamente, en función del grosor la película. (b) La misma curva A en (a) pero ampliando la escala vertical para mostrar el mínimo absoluto en  $n = 4$  (véase el texto).

metros:  $\lambda_1 = \lambda_2 = 5$ ,  $\lambda_3 = \lambda_4 = 3.5$ ,  $\epsilon_2/\epsilon_1 = 0.41$ ,  $\epsilon_3/\epsilon_1 = -0.201$  y  $\epsilon_4/\epsilon_1 = -0.59$ . Bajo estas condiciones encontramos que  $T_{AI} = 0.05$  (la temperatura en unidades reducidas). El comportamiento de “wetting” para temperaturas que se aproximan a  $T_{AI}$  es el siguiente: en la figura 4.8(a) se representa la tensión superficial  $\gamma_{VI}(n)$  (curva A) cuando  $T = T_{AI}$  en función del número de capas de esméctico  $n$  adsorbidas en la interfase. Como en la sección 4.2, cada valor de  $\gamma_{VI}(n)$  corresponde a la convergencia final del algoritmo de gradientes conjugados inicializado desde un perfil con  $n$  capas absorbidas. En esta figura se observa que  $\gamma_{VI}(n)$  es prácticamente plana desde  $n = 2$ . No obstante, la curva de la figura 4.8(b) (ampliación de la curva A) muestra un mínimo absoluto para  $n = 4$ , lo cual implica que la interfase es parcialmente mojada por el SmA.

Las otras dos curvas, B y C, de la figura 4.8(a) muestran la variación de la mitad de la tensión de una película de esméctico suspendida en V y en I, respectivamente, con el número de capas, para  $T = T_{AI}$ . En ambos casos, y en contraste con la curva A, la tensión de la película crece débilmente con  $n$  para  $n$  pequeño. La curva C existe sólo para  $n \geq 2$  y, en otros casos (con un conjunto diferente de parámetros), para  $n \geq 5$ . En estos casos es imposible estabilizar las películas de esméctico suspendidas en un líquido isótropo para un número de capas menor (los cálculos numéricos inicializados con un número menor de capas convergen finalmente al líquido isótropo). La relevancia de las curvas B y C para el comportamiento del “wetting” está en sus límites asintóticos  $n \rightarrow \infty$ , que, como vimos en la sección 4.2, determinan las tensiones superficiales  $\gamma_{VA}$  y  $\gamma_{AI}$ , respectivamente. Se observa además que  $\gamma$  es esencialmente constante para valores

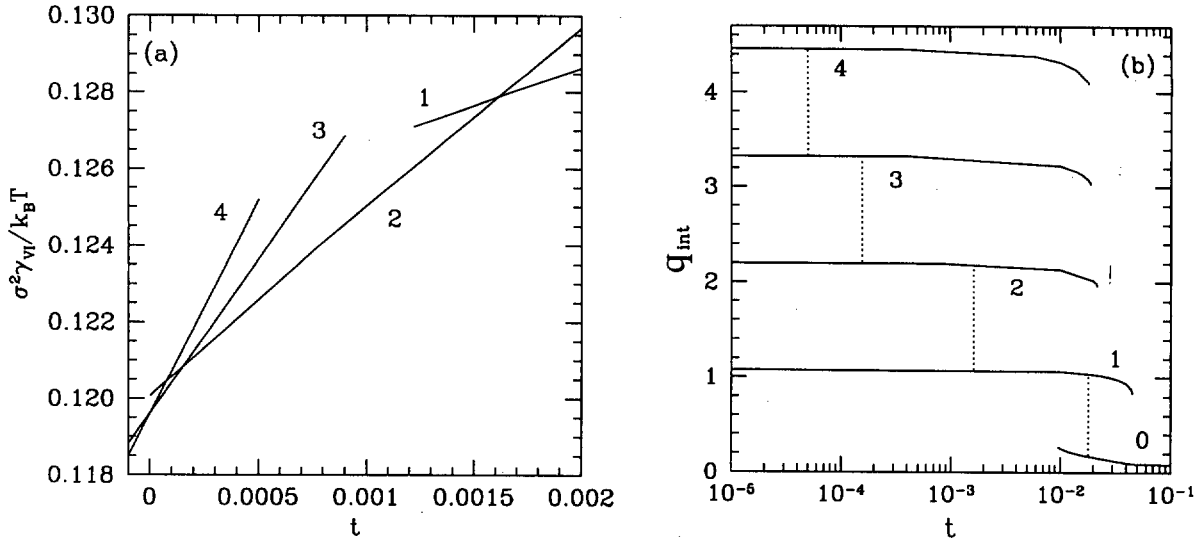


Figura 4.9: (a) Tensión superficial en unidades reducidas de la interfase V-I con un número dado de capas de esméctico (según se indica) en función de la temperatura en unidades reducidas  $t \equiv (T - T_{AI})/T_{AI}$ . Los puntos de intersección entre estas curvas corresponden a las transiciones de "layering". La curva correspondiente a 0 capas y su punto de transición a 1 capa está fuera del rango de temperaturas que se muestra. (b) Variación del parámetro de orden integrado con la temperatura para las mismas estructuras que en (a), así como para la estructura correspondiente a 0 capas. Las transiciones de "layering" se indican mediante líneas de puntos verticales.

de  $n$  por encima de  $n = 2$  y  $n = 5$  respectivamente. En el siguiente epígrafe veremos cuál es el significado de esto en el contexto de las PDE. En principio el límite asintótico de las tres curvas de la figura 4.8(a) debe obedecer la regla de Antonow:

$$\gamma_{VI}(n \rightarrow \infty) = \gamma_{VA} + \gamma_{AI}, \quad (4.6)$$

donde  $\gamma_{VI}(n \rightarrow \infty)$  representa la tensión superficial de una hipotética interfase V-I que contuviera una capa macroscópica de la fase SmA. Identificando  $\gamma_{VA}$  y  $\gamma_{AI}$  con los valores límites de las curvas B y C, para  $n = 15$ , se encuentra

$$\gamma_{VA} = 0.08314, \quad \gamma_{AI} = 0.03648, \quad \gamma_{VI}(n = 15) = 0.11962. \quad (4.7)$$

Estos valores son consistentes con la ecuación (4.6). Como se dijo anteriormente, el mínimo de la tensión superficial de la interfase V-I ocurre para  $n = 4$ , y su valor es  $\gamma_{VI}(n = 4) = 0.119605$ , que cumple con la desigualdad  $\gamma_{VI}(n = 4) \leq (\gamma_{VA} + \gamma_{AI})$ . Es aún más significativo el hecho de que  $\gamma_{VI}$  sea mayor que  $\gamma_{VA}$  para todos los valores de  $n$ , lo cual demuestra la existencia de "wetting" parcial por esméctico en la interfase V-I. Este resultado difiere de los obtenidos en la sección 4.2, los cuales demuestran que no hay OII y que el SmA no moja la interfase V-I.

Este comportamiento de "wetting" parcial viene acompañado, además, por cuatro transiciones de "layering" de primer orden a temperaturas por encima de  $T_{IA}$ . La figura

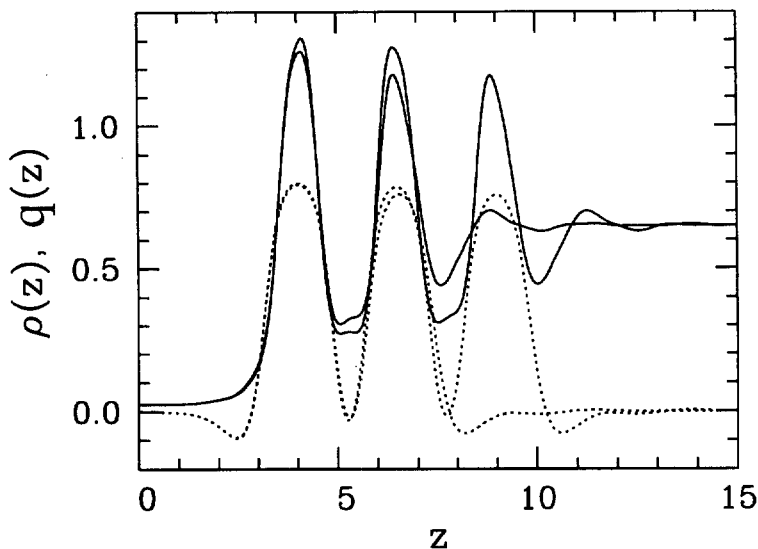


Figura 4.10: Densidad (línea continua) y parámetro de orden (línea de puntos) de los perfiles de la interfase V-I en coexistencia. Se muestran las estructuras correspondientes a la transición de “layering” entre dos y tres capas.

4.9(a) muestra la variación de  $\gamma_{VI}(n)$  con  $T$  a lo largo de la curva de coexistencia V-I para  $n = 1, 2, 3$  y  $4$ . Los puntos de cruce de estas curvas representan las sucesivas transiciones estructurales en la interfase V-I, desde cuatro hasta una capa. La estructura más estable a una temperatura dada es aquella con menor valor de  $\gamma$ . Hay también una transición entre 1 y 0 capas, la cual ocurre a  $T \approx 0.0509$ , que queda fuera del rango de temperaturas mostrado en la figura 4.9(a). En la figura 4.9(b) se representa la variación del parámetro de orden integrado  $q_{\text{int}}$  con la temperatura, mostrándose las transiciones desde cero hasta cuatro capas. Las temperaturas de las transiciones se muestran con líneas de puntos verticales. Las curvas correspondientes a  $q_{\text{int}} \approx 1, 2, 3, 4$  están dibujadas sobre todo el rango de temperaturas por encima de  $T_{IA}$  para el cual estas estructuras son estables o metastables, siendo las temperaturas límites de cada una los puntos de inestabilidad espinodal. La curva correspondiente a una estructura de interfase con  $n = 0$  existe sólo para  $T > 0.05048$ .

Para ilustrar los cambios en la estructura de la interfase producidos por estas transiciones de “layering”, en la figura 4.10 se muestran los perfiles  $\rho(z)$  y  $q(z)$  de dos de ellas (perfiles con 3 y 2 capas), para una temperatura igual a la temperatura de transición  $3 \rightarrow 2$ . El primer y segundo pico, especialmente en el perfil del parámetro de orden, muestran muy poco cambio, lo cual es cualitativamente similar al comportamiento del “layering” en una interfase sólido-líquido [145]. Es importante destacar que en ningún trabajo teórico previo se habían encontrado secuencias de hasta 4 transiciones de “layering”; sin embargo, este número es comparable con el número de transiciones que se obtienen en estudios experimentales [101].

Para un grupo diferente de parámetros la transición  $1 \rightarrow 0$  puede desaparecer. Cuan-

do esto ocurre, al aumentar  $T$  la interfase cambia continuamente hasta perder la estructura estratificada. En estos casos la tensión superficial tiene un máximo muy pronunciado, mientras que el parámetro de orden decrece rápidamente, pero de forma continua, en lugar de exhibir un salto entre dos ramas termodinámicas diferentes (como en la figura 4.9).

Con un ligero cambio en los valores de los parámetros es posible obtener “wetting” completo por la fase SmA en la interfase V-I. Éste se ha encontrado, por ejemplo, para los siguientes valores de parámetros:  $\lambda_1 = 5$ ,  $\lambda_2 = 3$ ,  $\lambda_3 = \lambda_4 = 3.5$ ,  $\epsilon_2/\epsilon_1 = 0.225$ ,  $\epsilon_3/\epsilon_1 = -0.11$  y  $\epsilon_4/\epsilon_1 = -0.8$ . En este caso la curva análoga a la curva A de la figura 4.8(a) muestra un decrecimiento monótono con  $n$  de tal forma que el mínimo absoluto de la tensión superficial ocurre cuando  $n \rightarrow \infty$  para  $T = T_{AI}$ . Al aproximarnos a  $T_{AI}$  por encima la película de esméctico crece mediante una secuencia infinita de transiciones de “layering” de primer orden. Un comportamiento análogo de “wetting” fue encontrado en la interfase líquido-sólido [145] mediante la variación del potencial de “anchoring”. No obstante, nuestro trabajo describe por primera vez una teoría microscópica capaz de producir ambos escenarios de “wetting”: parcial y completo, en una superficie libre vapor-líquido.

## 4.7 Comportamiento del tipo I en películas de esméctico

Ya se ha ilustrado en la figura 4.8(a), con la curva B, la variación de la tensión de la película  $\gamma$  con el grosor de ésta cuando está suspendida en el vapor, y se ha visto que la tensión es prácticamente constante para  $n \geq 2$ , de tal modo que la diferencia relativa en  $\gamma$  entre una película de 2 y 5 capas es solamente del 0.3%. Esta variación es mucho menor que la encontrada en la sección 4.2 con el modelo de interacción del tipo Lennard-Jones [84], lo cual está en concordancia con los resultados experimentales [150, 88]. Estos resultados implican que para  $T = T_{AI}$  la longitud de penetración no es mayor que el grosor de una capa, lo que atribuimos al valor tan bajo de  $\lambda_1^{-1}$ . Lo mismo se ha encontrado en películas bajo las condiciones termodinámicas de coexistencia V-SmA, pero a  $T < T_{AI}$ .

El principal objetivo de esta sección es estudiar el comportamiento de estas películas a lo largo de la línea de coexistencia V-I a temperaturas por encima de  $T_{AI}$  [85, 86]. En esta región la fase de esméctico de volumen es inestable con respecto al vapor y al líquido isótropo, por lo que  $\Delta p$  en la ecuación (4.2) es negativa y la tensión de la película debe aumentar con el grosor. La figura 4.11 ilustra la variación de  $\gamma$  con el grosor y la temperatura. La variación de la tensión con respecto a  $T$  en unidades reducidas ( $t \equiv (T - T_{AI})/T_{AI}$ ) es mostrada para diferentes valores del número de capas  $n$ . Cada curva termina en una temperatura máxima, que denotaremos  $T_n$ , a partir de la cual no se puede estabilizar la película. Se puede interpretar  $T_n$  como la máxima temperatura para la cual el potencial macrocanónico exhibe el mínimo correspondiente a  $n$  capas. O sea,  $T_n$  es la temperatura espinodal de una película de  $n$  capas. Hay varios aspectos de esta figura que merecen ser destacados. Con la excepción del caso  $n = 1$ , todas las

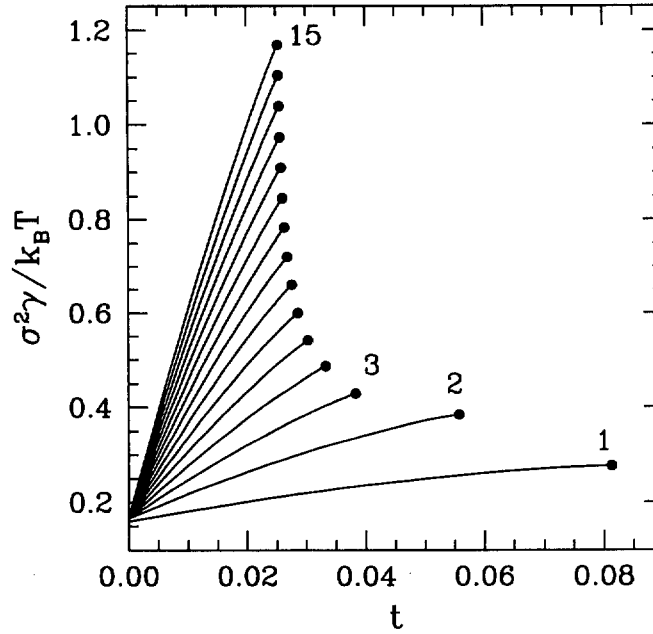


Figura 4.11: Tensión de la película (en unidades reducidas) en función de la temperatura reducida  $t \equiv (T - T_{AI})/T_{AI}$ , para películas con comportamiento del tipo I. Cada curva corresponde a una película con un número dado de capas (como se indica en la figura) y terminan en sus correspondientes temperaturas espinodales (indicadas con círculos negros).

curvas intersectan el eje  $t = 0$  en  $\gamma \approx \gamma_{VA}$ , lo cual es consistente con la curva B de la figura 4.8(a). Con este modelo se pueden estabilizar películas de tan sólo una capa de grosor, aunque éstas son raras veces observadas experimentalmente. Para valores cada vez mayores de  $n$  la temperatura espinodal de la PDE con  $n$  capas se aproxima a un valor límite, que denotaremos  $T_\infty$ , y que puede identificarse con la temperatura de inestabilidad espinodal del esméctico de volumen bajo las condiciones termodinámicas de coexistencia V-I. En el ejemplo presente  $T_\infty = 0.051234$ . Para temperaturas en el rango  $T_{AI} \leq T \leq T_\infty$  se pueden obtener PDE metastables de un número cualquiera de capas, lo cual difiere de los estudios realizados en la sección 4.2 [84]. Cuando  $n \geq 15$  los valores de  $T_n$  difieren de  $T_\infty$  sólo en un 0.07%. Para valores de  $n$  menores  $T_n$  se aleja de  $T_\infty$  cada vez más, lo cual se debe a que el OII es cada vez mayor.

La variación de  $n$  con  $T_n$  se muestra en escala logarítmica en la figura 4.12, donde la variable temperatura se representa en la forma  $t_n^* \equiv (T_n - T_\infty)/T_\infty$ . Para  $n$  grande los resultados son consistentes con la ley de potencias, sugerida por recientes estudios experimentales [150, 59, 31],

$$n \approx n_0 (t_n^*)^{-\nu}, \quad (4.8)$$

con un exponente  $\nu = 0.5$ . Este valor está ligeramente por debajo de los valores encontrados experimentalmente  $0.52 < \nu < 0.82$ . La comparación, sin embargo, no es muy

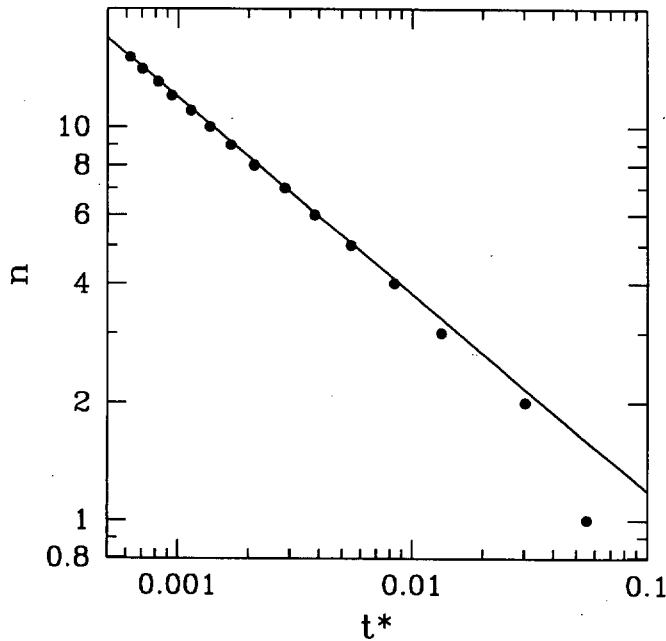


Figura 4.12: Variación, en escala logarítmica, del grosor de una película con comportamiento del tipo I ( $n$ ) en función de la temperatura espinodal reducida  $t_n^* \equiv (T_n - T_\infty)/T_\infty$ . La línea dibujada, de pendiente 0.5, muestra la consistencia de estos resultados con una ley de potencias de exponente 0.5 para  $n$  grande (véase el texto).

acertada, ya que las películas cuyas tensiones se muestran en las figuras 4.11 y 4.12 no tienen transiciones del tipo “thinning” análogas a las encontradas experimentalmente.

En la figura 4.11, a diferencia de las curvas de  $\gamma$  correspondientes a la interfase V-I con un número diferente de capas, no hay intersecciones entre las tensiones de las PDE con distinto valor de  $n$ . Por lo tanto no deben existir verdaderas transiciones de equilibrio entre éstas cuando  $T > T_{AI}$ . Esto se aplica, por supuesto, tanto si se calienta como si se enfría la película. En el último caso se ve claramente de la figura 4.11 que es imposible que ocurra un aumento espontáneo en el grosor de la PDE, ya que esto conlleva un aumento de la energía  $\gamma$ . Uno podría esperar, no obstante, que cuando una película de  $n$  capas es calentada por encima de su temperatura espinodal,  $T_n$ , convirtiéndose en inestable ocurra la transición a una PDE de  $n - 1$  capas que todavía es metastable (se cumple  $T_n < T_{n-1}$ ). Este proceso vendría acompañado de una reducción de energía, y fue lo que se predijo en la sección 4.2. Sin embargo, esto no es lo que ocurre para el presente rango de parámetros del modelo.

Se ha estudiado la evolución de la estructura de una película de  $n$  capas inicialmente metastable cuando es calentada más allá de  $T_n$  [85, 86]. Los resultados aparecen en la figura 4.13. En 4.13(a) se muestra un perfil metastable de 11 capas que ha convergido a su solución estacionaria cuando la temperatura es igual a la espinodal  $T_{11}$ . Se puede observar un leve decaimiento monótono en las amplitudes de los picos a medida que nos adentramos hacia el interior de la PDE, lo cual es consistente con la presencia

del OII en las superficies exteriores de la película. Este resultado contrasta con el obtenido en la sección 4.2 (véase la figura 4.1). La figura 4.13 muestra los perfiles correspondientes a iteraciones intermedias durante el proceso de minimización, después de aumentar la temperatura por encima de  $T_{11}$ . Esta figura claramente revela que, una vez que la película se hace inestable, evoluciona de tal forma que comienzan a fundirse las capas interiores, convirtiéndose en un líquido isótropo (como se suponía en estudios experimentales [150, 59, 31], aunque sin que hubiese sido confirmado por observación directa). Con las siguientes iteraciones numéricas los restantes picos van fundiéndose consecutivamente hasta converger al resultado final de un pico en cada superficie libre (véase la figura 4.13(e)). Este mecanismo de evolución de una PDE de  $n$  capas se ve más favorecido que otro alternativo mediante el cual sólo se funde el pico más interior a un líquido para formar una película de  $n - 1$  capas. Esto se debe a la gran inestabilidad de la interfase I-SmA formada en el interior después de la fusión de algunas capas, lo cual es una consecuencia directa de la mayor estabilidad de I con respecto al SmA de volumen para las temperaturas de estudio de la dinámica y, lo que es más importante, del hecho de que la interfase I-SmA no presente OII, como es el caso (los perfiles de densidad y parámetro de orden de la PDE suspendida en líquido se asemejan a los de la figura 4.1).

El hecho de que el resultado final de las iteraciones sea el indicado en la figura 4.13(e) está conectado con que la estructura de la interfase V-I con tan sólo una capa a esa temperatura es un estado metastable de “wetting” parcial por esméctico (véase la figura 4.9(b)). Consistente con esto es el hecho de que la película mostrada en la figura 4.13(e) se rompe cuando la temperatura se aumenta por encima de la temperatura de inestabilidad espinodal (aproximadamente 0.0523) de la interfase V-I con un pico. A pesar de este resultado, una película con una gran extensión de líquido en su interior no debe ser un estado físicamente realizable, porque lo más probable es que se rompa. Esto es debido a los efectos de las fluctuaciones omitidos en la teoría (que es de campo medio). Es de esperar que una película predominantemente isótropa esté sometida a distorsiones que hagan que la superficie deje de ser plana. Estas distorsiones no están permitidas en el modelo debido a la imposición de simetría plana que se hace en los perfiles:  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(z)$ ,  $q(\mathbf{r}) = q(z)$ . En los cálculos realizados por Mirantsev [97] la estructura mostrada en la figura 4.13(e), de un tipo que podemos llamar “cuasiesméctico”, fue la encontrada como resultado de la minimización de la energía en un modelo en el cual los picos de esméctico se parametrizaban con gaussianas y los efectos de superficie se tenían en cuenta a través de la introducción de un potencial externo efectivo (o sea, esencialmente una teoría del tipo McMillan [92]). Por las razones aquí expuestas este tipo de perfil no debe ser un estado intermedio en la secuencia de las transiciones discretas del tipo “thinning”.

Se ha verificado que el comportamiento cualitativo descrito en este epígrafe para las PDE del tipo I es independiente de si el esméctico moja parcial o completamente la interfase V-I. A pesar de la presencia de OII en la superficie libre se encuentra que las PDE del tipo I no tienen transiciones de “thinning”. Esto es consistente con los resultados experimentales [150, 59] que demuestran la rareza de estas transiciones. Por lo tanto debe existir un mecanismo alternativo que las promueva.



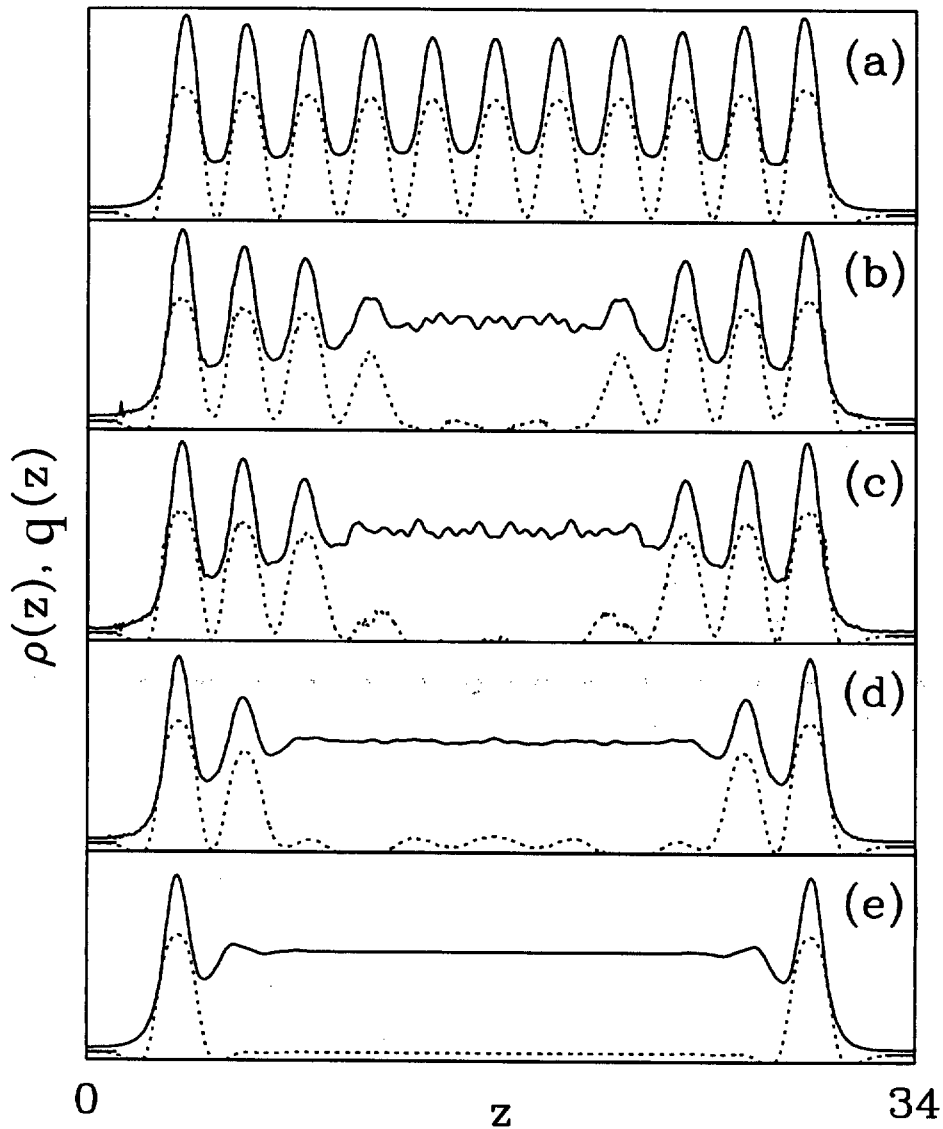


Figura 4.13: Densidad (línea continua) y parámetro de orden (línea de puntos) de una película de 11 capas con el comportamiento del tipo I. (a) La estructura de la película para una temperatura  $T_{11} = 0.051292$  (temperatura espinodal de la película). (b), (c) y (d) muestran perfiles intermedios después del calentamiento hasta  $T = 0.05132$ , durante el proceso de minimización, después de 98, 108 y 150 iteraciones, respectivamente. (e) Resultado final después de la convergencia en 250 iteraciones.

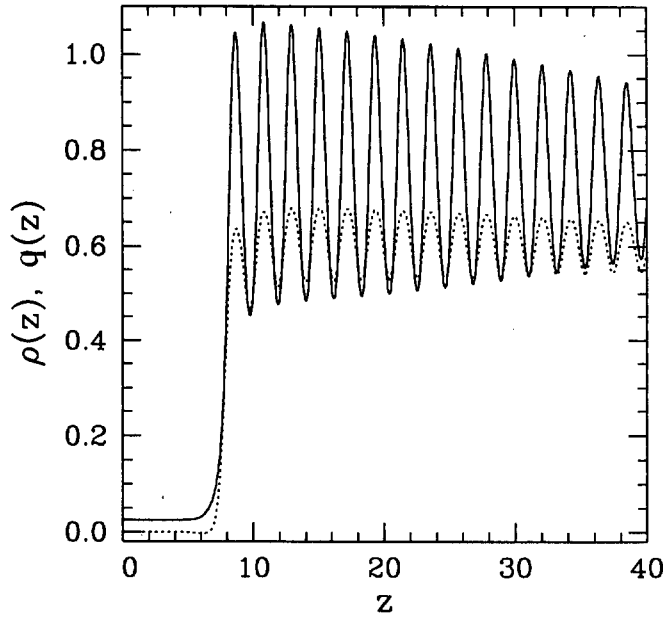


Figura 4.14: Densidad de equilibrio (línea continua) y parámetro de orden (línea de puntos) de la interfase vapor-nemático correspondiente al comportamiento del tipo II, en el punto cuádruple  $T_C = 0.0765$ . La longitud total de la caja es  $L = 100$ , longitud a la que los perfiles relajan a sus valores correspondientes a la fase de volumen. Se muestra el perfil hasta  $z = 40$  para que se pueda observar la estructura de la interfase nítidamente.

## 4.8 Comportamiento del tipo II de las películas de esméctico

Se puede encontrar un rango de parámetros del modelo para el cual las capas interiores de la película de esméctico se fundan a una fase nemática metastable en lugar de a la fase isotrópica estable [85, 86]. Este mecanismo es precisamente el que da la secuencia de transiciones tipo “thinning” en la película, que es lo que parece observarse experimentalmente. La condición fundamental para que esto ocurra es la cercanía de la fase nemática al punto triple V-I-SmA. Con este fin hemos elegido un conjunto de parámetros del modelo de manera que el diagrama de fases de volumen presente un punto cuádruple V-I-N-SmA y una transición continua (o de primer orden muy débil) entre las fases N y SmA. En concreto,  $\lambda_1 = 3.5$ ,  $\lambda_2 = 2$ ,  $\lambda_3 = \lambda_4 = 3.2$ ,  $\epsilon_2/\epsilon_1 = 0.214$ ,  $\epsilon_3/\epsilon_1 = -0.655$ ,  $\epsilon_4 = 0$ . La temperatura del punto cuádruple, en unidades reducidas, es  $T_C = 0.0765$ . Las diferencias entre los valores de los alcances de los potenciales  $\lambda_n$  son algo menores que las correspondientes en el comportamiento de tipo I, además de que ahora  $\epsilon_4 = 0$ . Como consecuencia de esto el orden esméctico inducido en la interfase V-I no es tan fuerte como en el caso I. En particular, no hay ni “wetting” parcial ni total por el SmA en la interfase V-I, que exhibe un orden esméctico muy débil, como el encontrado en [94]. No obstante hay OII en la interfase V-N.

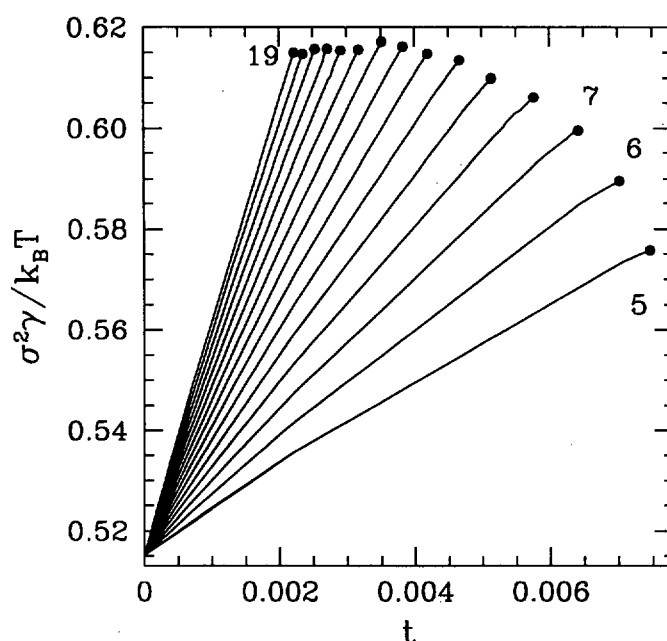


Figura 4.15: Lo mismo que en la 4.11 pero para películas con comportamiento del tipo II.

La figura 4.14 muestra los perfiles de equilibrio de la interfase V-N en el punto cuádruple. Estos resultados fueron encontrados escogiendo unas condiciones iniciales en los perfiles de densidad y parámetro de orden en forma de escalón, en lugar de inicializar con un número determinado de capas esmécticas en la superficie. Los perfiles exhiben claramente las oscilaciones propias de la fase esméctica cuyas amplitudes decaen desde la superficie libre hacia la fase de volumen N. De hecho estos resultados son sólo aproximados debido a que la transición N-SmA de volumen es casi de segundo orden (la diferencia entre las densidades y los parámetros de orden de las fases de volumen son de  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$  respectivamente). Esta es la causa por la cual la amplitud de los picos del perfil de densidad decae muy lentamente, haciendo necesario el uso de cajas extremadamente grandes dificultando el cálculo numérico. Este comportamiento es más apropiado del fenómeno conocido como adsorción crítica que del “wetting” completo por SmA. Desafortunadamente, estas características hacen difícil la determinación de  $\gamma_{VN}$  y  $\gamma_{AN}$  con el grado de exactitud deseado.

Independientemente de la ausencia de OII en la interfase V-I, somos capaces de generar películas de esméctico suspendidas en vapor al igual que en la sección 4.2 utilizando el modelo de interacción basado en potenciales tipo Lennard-Jones. La figura 4.15 muestra la variación de la tensión de las películas  $\gamma$  con la temperatura  $T > T_C$  para valores diferentes del número de capas  $n$ . Esta figura es la análoga a la figura 4.11 del sistema con el comportamiento de “thinning” del tipo I. Otra vez encontramos (para un  $n$  fijo) que cada curva termina en una temperatura espinodal  $T_n$ , por encima de la cual la película se convierte en inestable. La figura 4.15 se diferencia de 4.11 en que el valor límite  $T_n(n \rightarrow \infty) \equiv T_\infty$  es muy cercano a la temperatura de coexistencia de volumen

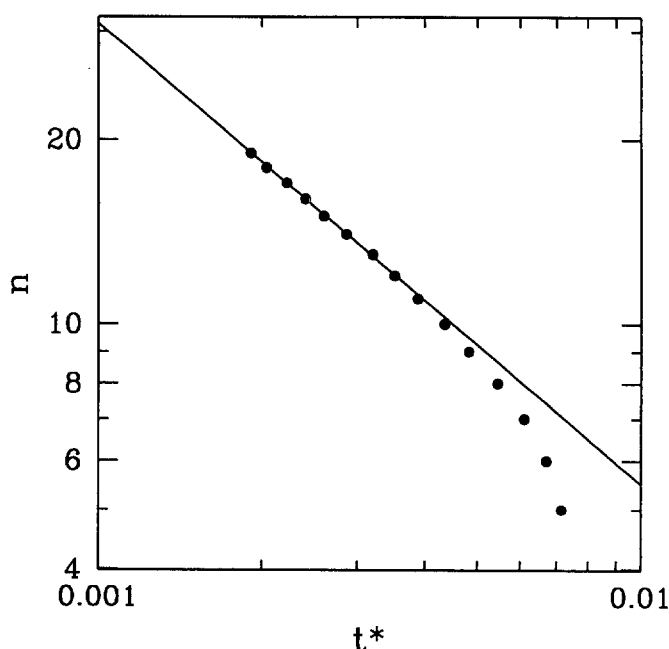


Figura 4.16: Lo mismo que en la figura 4.12 pero ahora para las películas con comportamiento del tipo II. El exponente de la ley de potencias es  $\nu = 0.75$ .

$T_C$ ; de hecho se cumple  $(T_\infty - T_C)/T_C \approx 3.1 \times 10^{-4}$ . Sólo para temperaturas muy próximas a  $T_\infty$  y para películas muy gruesas se espera que  $\gamma$  tenga el comportamiento asintótico lineal con el grosor de la ecuación (4.2). La figura 4.16 muestra que  $n$  como función de  $T_n$  obedece asintóticamente una ley de potencias similar a la encontrada en la sección (4.7), pero ahora con  $\nu \approx 0.75$ , que es consistente con el valor encontrado experimentalmente.

La evolución de la PDE de  $n$  capas al aumentar la temperatura por encima de  $T_n$  se ilustra en la figura 4.17, donde se ha escogido una película de 10 capas [85, 86]. Como en la figura 4.17, el primer gráfico (figura 4.17(a)) muestra perfiles estacionarios cuando la temperatura es igual a la temperatura espinodal  $T_{10}$ . Las figuras 4.17(b) y 4.17(c) muestran perfiles intermedios después de aumentar  $T$  por encima de  $T_{10}$ . La diferencia crucial ahora es que la estructura interior de la PDE como resultado de la fusión de los picos de esméctico es la correspondiente a una con parámetro de orden  $q(z)$  diferente de cero. En este ejemplo particular, cuando el número de picos es par, las dos capas más interiores se funden a la vez a un nemático metastable. La subsiguiente evolución, después de la correspondiente a la figura 4.17(c), es una compresión gradual de la película y un aumento de la amplitud de los picos restantes. Es interesante observar que una nueva capa de esméctico, caracterizada por picos en  $\rho(z)$  y  $q(z)$ , se crea en el mismo centro de la película durante esta evolución, como se indica en los perfiles resultantes de la convergencia final (figura 4.17(d)). Como consecuencia de esto el resultado final es la transición de una PDE de  $n$  capas a otra de  $n - 1$ . Esto está de acuerdo con los resultados experimentales [150], en los cuales se demuestra que, a pesar de que la película

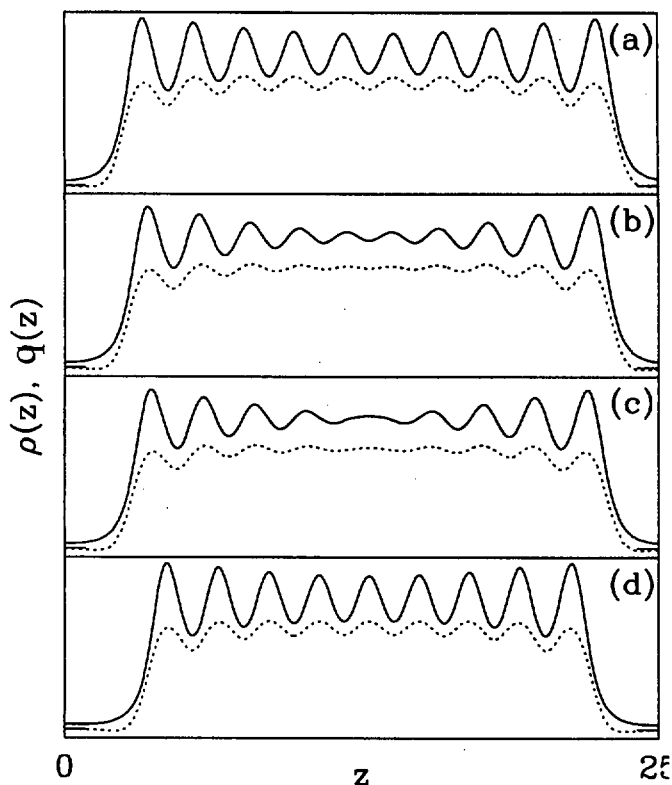


Figura 4.17: Lo mismo que en la figura 4.13 pero ahora para una película de 10 capas cuyas capas interiores se funden a un nemático metastable que luego se comprime, dando lugar a una película de 9 capas (transición de “thinning”). (a) Estructura de la película a la temperatura espinodal  $T_{10} = 0.07684$ ; (b) y (c) estructuras intermedias después del calentamiento hasta una temperatura  $T > 0.07686$ ; (d) perfiles que se obtienen después de la convergencia final correspondiente a una película de 9 capas a una temperatura  $T = 0.07686$ .

tenga un número par de capas de esméctico (lo que garantiza la completa equivalencia entre las dos capas más interiores), sólo una capa desaparece en la transición.

Varios factores son los que promueven las transiciones tipo “thinning” en los sistemas del tipo II. Uno de los principales es que la fase de volumen N es metastable en un rango considerable de temperaturas por encima de  $T_C$ . Esto es lo que permite que al fundirse las capas de esméctico interiores lo hagan directamente a un nemático en lugar de a un líquido isotrópico, aunque este último sea la fase de volumen más estable. El segundo factor es el orden tan débil de la transición N-SmA. Esto hace que la diferencia de energía entre las fases presentes en el interior de la película (N y SmA), mientras ésta evoluciona, sea prácticamente nula, y que, además, se dé el fenómeno de adsorción crítica del esméctico en la interfase V-N. Este último facilita que el orden en la interfase se cree de forma espontánea. La combinación de todos estos factores hace que se pueda estabilizar el estado esméctico en el interior de la PDE, incluso después de la fusión de una capa.

Mediante la elección de unos parámetros que difieren ligeramente de los que se han utilizado en este epígrafe el punto cuádruple V-I-N-SmA puede ser separado en un par de puntos triples. Dependiendo de los cambios que se hagan estos pares de puntos triples pueden ser V-I-SmA y I-SmA-N ó V-I-N y V-N-SmA [94]. Cuando estos puntos triples están muy cercanos el uno del otro las transiciones de “thinning” todavía se mantienen. En el primer caso se producirán estas transiciones en las PDE, cuyas fases de volumen exhiben la transición SmA-I, como se observa en los estudios experimentales [150, 59], mientras que en el segundo caso la transición de volumen es SmA-N, como en los experimentos realizados en [31]. Los resultados obtenidos aquí arrojan cierta luz sobre las similitudes en las transiciones de “thinning” de los dos tipos de sistemas, así como la posibilidad de que en las películas del segundo tipo estas transiciones sean más frecuentes. No obstante, estos comportamientos están restringidos a una vecindad muy reducida del punto cuádruple. Variaciones mayores inhiben las transiciones de “thinning” o producen diagramas de fases no físicos, como se dijo en la sección 4.5. Por ello nos encontramos con límites en el rango de parámetros del modelo dentro de los cuales la teoría predice las transiciones de “thinning” similares a las encontradas en los sistemas experimentales.

## 4.9 Propiedades anómalas de la tensión superficial en nemáticos

En esta sección estudiaremos el comportamiento anómalo de la tensión superficial con la temperatura en los cristales líquidos nemáticos. Usaremos para ello el modelo definido en la sección 4.5 y que ha sido usado para el estudio de las PDE [87]. Interpretaremos los resultados obtenidos con una teoría semiempírica del tipo Ginzburg-Landau para interfases de cristales líquidos. Hemos encontrado que hay una profunda correlación entre el exceso de orden orientacional de las interfases V-I y V-N y el comportamiento de la tensión superficial con la temperatura.

Las características anómalas de la tensión superficial de los nemáticos se pueden dividir en dos grupos. Uno de ellos consiste en que en la vecindad del punto triple V-I-N,  $T_{IN}$ , la tensión superficial  $\gamma(T)$  es creciente con  $T$ . En algunas ocasiones este

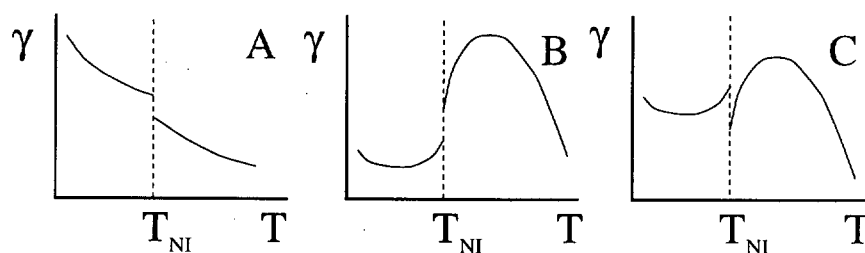


Figura 4.18: Diferentes escenarios en el comportamiento de la tensión superficial con la temperatura.  $T_{NI}$  es la temperatura del punto triple V-I-N.

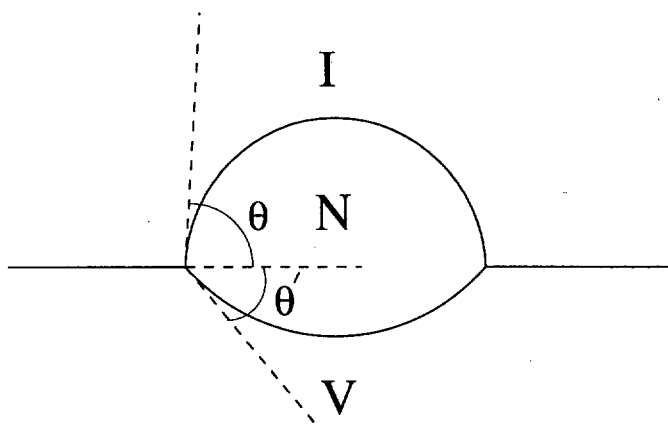


Figura 4.19: Definición de los ángulos de contacto  $\theta$  y  $\theta'$  y geometría de las interfases. Se representan las líneas de contacto trifásicas en un régimen de “wetting” parcial por nemático. V: fase de vapor; I: líquido isotrópico; N: nemático.

comportamiento anómalo se extiende, por debajo del punto triple, a todo el rango de temperaturas en el que el N es estable. Este comportamiento es diametralmente opuesto al de los fluidos simples, en los que  $\gamma$  disminuye monótonamente con  $T$  y se anula en el punto crítico  $T_c$ . El segundo grupo de anomalías consiste en la presencia de una discontinuidad en la tensión superficial  $\Delta\gamma = \gamma_{VI} - \gamma_{NV} = \gamma(T_{NI}^+) - \gamma^-(T_{NI})$ , en  $T = T_{NI}$ , que puede tener diferentes signos. De hecho, los experimentos sobre la tensión superficial de interfases de cristales líquidos nemáticos han encontrado varios escenarios en el comportamiento de la tensión superficial cerca de  $T_{NI}$  [39, 69]. En la figura 4.18 se representan esquemáticamente tres de ellos [19], que denominaremos A, B y C. En todos ellos existe una discontinuidad  $\Delta\gamma$  en  $T_{NI}$ . Esta discontinuidad es muy común en la literatura, aunque hay algunos casos interesantes [69] donde sólo hay un cambio de pendiente en este punto, y algunos extremadamente raros [68] en los que lo que queda del comportamiento anómalo es un máximo difuso.

En el escenario de tipo A la tensión superficial no tiene un comportamiento anómalo. La tensión superficial decrece con la temperatura y cuando  $T = T_{NI}$  el salto en ésta es negativo. En el escenario de tipo B hay toda una región de comportamiento anómalo en la pendiente de  $\gamma$  a ambos lados de  $T_{NI}$ , y la discontinuidad  $\Delta\gamma$  es ahora positiva. Finalmente, en el escenario de tipo C la variación de la pendiente de  $\gamma$  con  $T$  es análoga al caso anterior, sin embargo la discontinuidad es negativa.

Las principales características de estos comportamientos se pueden entender de forma muy simple mediante argumentos termodinámicos. Discutamos primero la discontinuidad en la tensión superficial. En general, es de esperar que en una transición de primer orden, como lo es la transición I-N, se cumpla  $\gamma_{NV} \neq \gamma_{IV}$ , debido a que ambas fases son completamente diferentes y pertenecen a diferentes ramas termodinámicas. Así que se espera que todas las magnitudes termodinámicas sufran una discontinuidad, salvo la presión y el potencial químico, que deben ser los mismos en ambas fases debido a la condición de equilibrio termodinámico.

En la coexistencia V-I-N las tres tensiones superficiales cumplen con la igualdad [138]

$$\gamma_{IV} = \gamma_{NV} \cos \theta' + \gamma_{NI} \cos \theta, \quad (4.9)$$

donde  $\theta$  y  $\theta'$  son los ángulos que hay entre las líneas tangentes a las superficies de contacto entre las fases V, I y N, como se muestra en la figura 4.19. Esta ecuación, como se vio en el capítulo 1, se obtiene del balance de fuerzas a lo largo de estas líneas (véase la construcción del triángulo de Newman en el capítulo 1). Debido al valor tan pequeño de la tensión superficial de la interfase I-N comparado con los valores de las restantes tensiones superficiales,  $\gamma_{VN}$  y  $\gamma_{VI}$ , la interfase vapor-nemático es prácticamente plana, o sea,  $\theta' \approx 0$ , y (4.9) se reduce a la ecuación de Young-Laplace:

$$\gamma_{IV} = \gamma_{NV} + \gamma_{NI} \cos \theta, \quad (4.10)$$

que reescribiremos  $\Delta\gamma = \gamma_{NI} \cos \theta$ . El límite de Antonow, que ocurre cuando  $\theta = 0$  ó  $\theta = \pi$ , corresponde al “wetting” completo de la interfase V-I por la fase nemática o de la interfase V-N por la fase isotrópica, respectivamente.

Como ya se sabe, el “wetting” completo de la interfase V-I por el nemático conlleva la interposición de una capa macroscópica de la fase N entre las fases V e I, creándose una nueva interfase N-I con un costo de energía  $\Delta\gamma$  que será positivo cuando el nemático moje parcial o completamente la interfase V-I y negativo en caso contrario.

Cuando la temperatura se acerca por arriba a la temperatura del punto triple V-I-N,  $T_{NI}$ , en el caso en que exista “wetting” total por nemático se observa un incremento del orden orientacional en la interfase V-I y, como resultado final, se obtiene una capa de nemático interpuesta entre el vapor y el líquido isotrópico, que diverge en grosor a medida que nos acercamos a  $T_{NI}$ . Siguiendo los argumentos de Gannon y Faber [39] y los de Sullivan y Lipowski [154] sobre el comportamiento de la tensión superficial de los cristales líquidos cuando hay “wetting” completo, la tensión superficial en la vecindad de  $T_{NI}$  se puede dividir en dos componentes:

$$\gamma(T) = \gamma_0(T) + \gamma_1(T), \quad (4.11)$$

donde  $\gamma_0$  es la contribución que tiene en cuenta sólo las fluctuaciones en la densidad y que esencialmente no presenta comportamiento anómalo alguno, mientras que  $\gamma_1$  proviene de la interacción entre la superficie y el parámetro de orden orientacional. La entropía de superficie puede ser calculada según

$$S_s = -\frac{\partial \gamma}{\partial T} = S_{s0} + S_{s1}. \quad (4.12)$$

La contribución  $S_{s0}$ , que proviene de  $\gamma_0$ , es siempre positiva, lo que es consistente con el hecho de que  $\gamma_0$  siempre decrece con  $T$ . La contribución  $S_{s1}$ , que proviene de  $\gamma_1$ , está asociada explícitamente con el orden orientacional en la interfase. Un incremento del orden orientacional en la superficie implica una reducción de entropía, por lo que el incremento de  $\gamma_1$  con la temperatura está asociado con el aumento del orden orientacional en la interfase. Este efecto se amplifica cuando el incremento del orden orientacional es lo suficientemente grande como para crear una capa de nemático en la interfase V-I.



No obstante esto no garantiza el aumento de  $\gamma$  con la temperatura, ya que el orden orientacional puede no ser lo suficientemente alto como para contrarrestar la contribución  $\gamma_0$ . Si se usan los argumentos generales de la teoría del “wetting”, probablemente el orden orientacional en la interfase sea mayor incluso que el correspondiente a la fase de volumen (en este caso al N de volumen), lo cual puede contrarrestar el decrecimiento de  $\gamma_0$ , siendo  $\gamma$  creciente con la temperatura tanto por debajo como por encima de  $T_{NI}$ . De hecho, el “wetting” completo por nemático fuerza el comportamiento anómalo de  $\gamma$  con la temperatura. La energía libre por unidad de área, cuando una capa de nemático de longitud  $l$  es interpuesta entre dos fases isotrópicas, se puede calcular aproximadamente mediante la minimización de  $\gamma_1(l, T)$ , que puede estimarse como

$$\gamma_1(l, T) \approx C_1 l(T - T_{NI}) + C_2 \exp(-l/\xi), \quad (4.13)$$

donde  $\xi$  es la longitud de correlación característica de la fase nemática, mientras que  $C_1$  y  $C_2$  son constantes.

El significado de estos términos es el siguiente. El término proporcional a  $C_1$  es el precio en energía que el sistema debe pagar por crear una capa de nemático de longitud  $l$ , cuando la fase de volumen más estable es la isotrópica. Este término es proporcional a  $l$  y desaparece cuando  $T = T_{NI}$  (cuando las fases I y N coexisten), por lo que se toma proporcional a  $T - T_{NI}$ . El término proporcional a  $C_2$  corresponde a la repulsión entre las interfases I-N y N-V creadas con la introducción de una capa de nemático. Este término está relacionado con los potenciales de interacción moleculares y, siguiendo la teoría del “wetting” de Cahn, es exponencial debido al corto alcance de las interacciones orientacionales presentes en los cristales líquidos [22]. Al minimizar la ecuación (4.13) con respecto a  $l$  obtenemos  $l \sim |\ln(T - T_{NI})|$ , mientras que la derivada de  $\gamma_1$  con respecto a la temperatura es,

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial T} \sim l \sim |\ln(T - T_{NI})|. \quad (4.14)$$

Esta derivada diverge cuando  $T \rightarrow T_{NI}^+$ , por lo que la contribución orientacional sobrepasa en módulo al término  $\gamma_0$  (normalmente dominante) en la cercanía del punto triple V-I-N. Este es el mecanismo que explica el comportamiento de la tensión superficial en el escenario del tipo B, al menos cuando  $T > T_{NI}$ .

El escenario de tipo A corresponde al “wetting” por el líquido isotrópico. En este caso hay un decrecimiento del orden orientacional en la interfase V-I; por tanto la entropía de superficie aumenta y  $\gamma_1$  tiene el comportamiento normal, lo que refuerza la tendencia de  $\gamma_0$  a decrecer con la temperatura.

Los argumentos expuestos hasta el momento no explican el comportamiento del tipo C, en el que hay un aumento del orden orientacional a ambos lados de  $T_{NI}$  y, sin embargo, hay una tendencia al “wetting” por líquido isotrópico. Este es el comportamiento más difícil de explicar.

Se han realizado estudios experimentales sobre el fenómeno de “wetting” y del orden orientacional en las interfases de compuestos líquido-cristalinos representados por materiales de la serie homóloga de los cianobifenoles (nCB). Los estudios se han llevado a

cabo en la cercanía de  $T_{NI}$  por reflexión elipsométrica [62]. En particular, los materiales del tipo 5CB y 8CB exhiben el comportamiento del tipo B. Por lo tanto, es razonable esperar que haya “wetting” completo por N en la interfase V-I.

Con el compuesto 8CB se ha comprobado que éste es precisamente el caso; sin embargo el compuesto 5CB exhibe un orden orientacional muy débil en la interfase V-I, lo cual es inconsistente con el hecho de que la tensión superficial crezca al aumentar  $T$  por encima de  $T_{NI}$  hasta un rango de aproximadamente  $1K$ , y de que el gradiente de  $\gamma$  diverja en la cercanía de  $T_{NI}$  (que es lo que debe ocurrir en el caso de “wetting” completo). La explicación de este comportamiento la veremos a continuación.

### 4.9.1 Teoría fenomenológica del mínimo de la tensión superficial

En esta sección se presenta un modelo del tipo Landau que explica el mínimo de la tensión superficial cuando  $T < T_{NI}$ .

Supongamos que la interfase vapor-líquido pueda ser modelada por una pared dura que afecta al orden orientacional del cristal líquido en su vecindad. Calculemos la contribución  $\gamma_1$  producto de la interacción pared-fluido.

La teoría del tipo Landau-de Gennes se formula en términos del parámetro de orden  $q(z)$  que depende de la coordenada  $z$  (perpendicular a la pared). Supondremos que su valor en la pared  $q_p \equiv q(z=0)$  no se diferencia demasiado del valor que tiene en la fase del nemático de volumen  $q_b \equiv q(z \rightarrow \infty)$ , por lo que podemos desarrollar la densidad de energía libre hasta segundo orden alrededor de  $q_b$ :

$$f(q) = f(q_b) + \frac{1}{2}f''(q_b)(q - q_b)^2, \quad (4.15)$$

siendo  $f(q_b)$  y  $q_b$  términos que dependen muy débilmente de la temperatura. La energía de superficie puede ser expresada como (véase el capítulo 1)

$$\gamma_1 \sim \int_0^\infty dz \left[ f(q) - f(q_b) + \frac{1}{2}L \left( \frac{dq}{dz} \right)^2 \right] + \frac{1}{2}g_s(q_p - q_s)^2, \quad (4.16)$$

donde  $L$  es la constante elástica efectiva y el último término es la interacción de contacto entre la pared y el fluido, y  $q_s$  es el parámetro de orden favorecido por la pared. Se espera que  $g_s$  esté relacionado con el término 202 en el desarrollo en armónicos esféricos del potencial de interacción molecular (proporcional a  $\epsilon_3$  en el modelo presentado en el capítulo 3, sección 3.2). La ecuación de Euler-Lagrange,

$$\frac{\partial f(q)}{\partial q} - \frac{d}{dz} \left[ \frac{\partial f(q)}{\partial q'} \right] = 0, \quad (4.17)$$

aplicada a la función  $f(q)$  dada por la ecuación (4.15) da como resultado

$$f''(q_b)(q - q_b)^2 = L \left( \frac{dq}{dz} \right)^2, \quad (4.18)$$

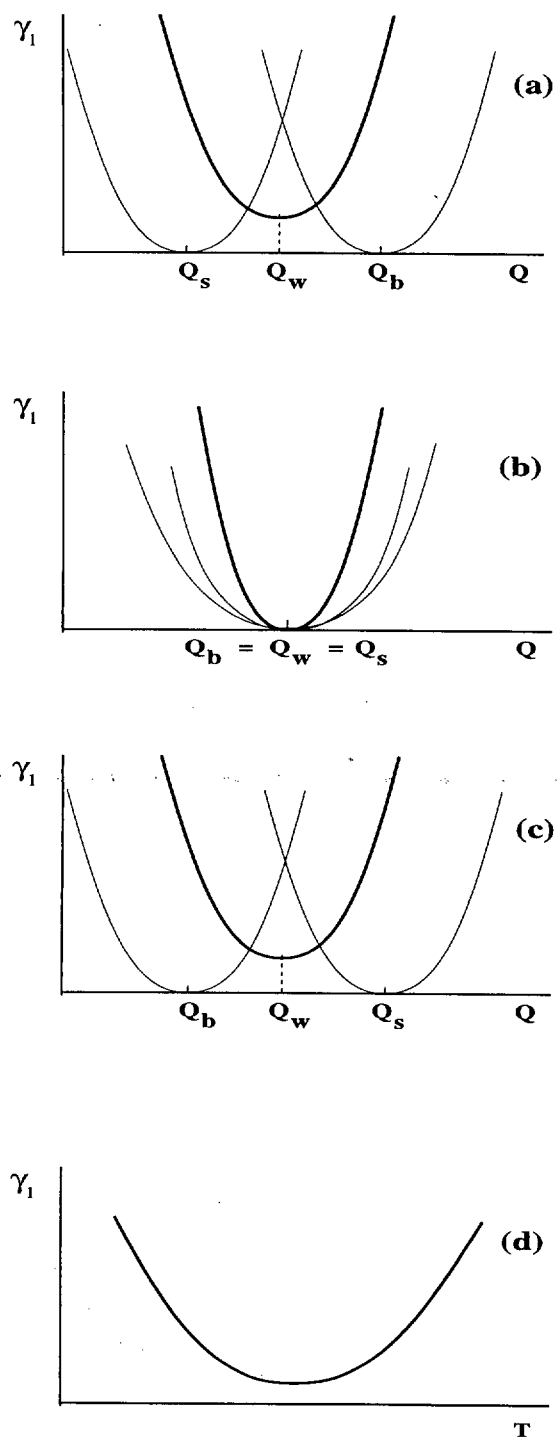


Figura 4.20: Solución gráfica para la parte orientacional de la tensión superficial,  $\gamma_1$ , según el modelo tipo Landau-de Gennes (véase el texto). La temperatura aumenta de (a) a través de (b) hasta (c). Existe un mínimo en  $\gamma_1$  a una temperatura determinada (d), que puede ser dominante en el comportamiento de la tensión superficial total  $\gamma$ .

lo cual permite transformar la integral de la ecuación 4.16 en

$$\int_{q_p}^{q_b} L \left| \frac{dq}{dz} \right| dq. \quad (4.19)$$

Combinando este resultado con las ecuaciones (4.16) y (4.18) se obtiene

$$\gamma_1(q_p(T), T) = \frac{1}{2} g q_b^2 + (L f''(q_b))^{1/2} (q_p - q_b)^2 + \frac{1}{2} g_s (q_p - q_s)^2, \quad (4.20)$$

donde la densidad de energía libre  $f(q_b)$  se ha supuesto cuadrática en el parámetro de orden.

Cerca de  $T_{NI}$  la cantidad que varía más rápidamente es el parámetro de orden del nemático de volumen  $q_b$ . Por simplicidad supondremos que  $q_s$  es prácticamente constante en un rango de temperaturas cercano a  $T_{NI}$ . Si hay “wetting” completo por el nemático debe cumplirse  $q_s > q_b(T_{NI})$ . Sin embargo, a medida que  $T$  disminuye  $q_b(T)$  aumenta, alcanzando y sobrepasando el valor  $q_s$ . La solución gráfica de  $\gamma_1$  se representa esquemáticamente en la figura 4.20. La solución  $q_p$  se encuentra entre los valores  $q_b$  y  $q_s$ , y el valor de  $\gamma_1$  satisface un compromiso entre las contribuciones de volumen y de superficie, como se aprecia en la figura 4.20(a). A medida que  $q_b$  aumenta (al aumentar la temperatura) y se aproxima a  $q_s$  este compromiso es cada vez más fácil de satisfacer, hasta llegar a  $q_b = q_s$ , donde se satisface de forma trivial (figura 4.20(b)). Durante este periodo  $\gamma_1$  disminuye (figura 4.20(d)) mostrando un comportamiento normal. Una vez que  $q_b$  sobrepasa a  $q_s$  el proceso se invierte y  $\gamma_1$  comienza a crecer, dando lugar a un comportamiento anómalo de la tensión superficial. Este comportamiento es universal para  $\gamma_1$  una vez que se haya demostrado que hay “wetting” completo por nemático. Para que  $\gamma$  tenga un mínimo por debajo de  $T_{NI}$  la contribución dominante debe ser la de  $\gamma_1$ . Para que esto ocurra el valor de  $g_s$  debe ser mayor que el mínimo requerido para que exista “wetting” total por nemático.

#### 4.9.2 Modelo molecular del comportamiento anómalo de la tensión superficial

Se ha utilizado el mismo modelo de la sección 4.5 para el estudio del OII con potenciales del tipo Yukawa de diferentes rangos [85, 87]. Como vimos, la capacidad de este modelo para producir exceso de orden en la interfase dependía de forma crucial de los valores  $\lambda_n$ . Como vimos también, los términos proporcionales a  $\epsilon_3$  y  $\epsilon_4$  acoplan los grados de libertad traslacionales y orientacionales, induciendo orden en la interfase en presencia de gradientes en la densidad. Así, en una interfase plana favorecen el alineamiento perpendicular ( $\epsilon_3 < 0, \epsilon_4 > 0$ ) o paralelo ( $\epsilon_3 > 0, \epsilon_4 < 0$ ) del director con respecto a la interfase. En los cálculos de la tensión superficial V-I y V-N se ha fijado el siguiente grupo de parámetros:  $\sigma_{||}/\sigma = 1.8$ ,  $\lambda_1 = 2$ ,  $\lambda_2 = 4$  y  $\lambda_3 = \lambda_4 = 1.75$  (que garantiza el exceso de orden siguiendo la filosofía descrita en la sección 4.5:  $\lambda_1, \lambda_2 > \lambda_3, \lambda_4$ ). La temperatura del punto triple  $T_{NI}$  puede ser fijada mediante la elección de un valor de  $\epsilon_2$  determinado. Se ha elegido  $\epsilon_2 = 0.847$ , que da  $T_{NI} = 0.847$  (en unidades de  $\epsilon_1/k_B$ ). Las

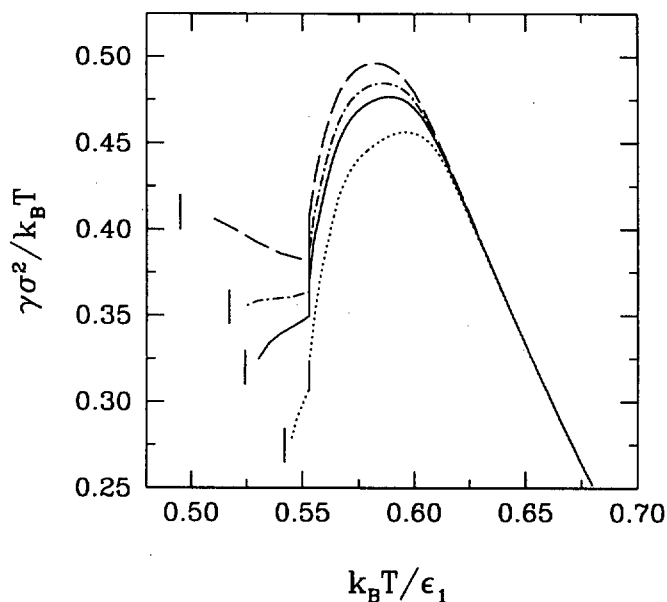


Figura 4.21: Variación de la tensión superficial de la interfase V-N ( $T < T_{NI}$ ) y V-I ( $T > T_{NI}$ ) con la temperatura. Los valores de los parámetros  $\sigma_{\parallel}/\sigma$ ,  $\epsilon_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) se indican en el texto. De arriba abajo, las curvas están obtenidas con  $\epsilon_4 = -0.05, -0.02, 0.00$  y  $0.05$ .

densidades de coexistencia en el punto triple son  $\rho_N = 0.785$  y  $\rho_I = 0.730$ , y el valor del parámetro de orden  $q_N = 0.537$ .

Bajo estas condiciones, valores de  $\epsilon_3$ ,  $\epsilon_4$  diferentes de cero inducen tanto orden esméctico de volumen (si ambos son negativos) como el necesario acoplo orden traslacional-orden orientacional en la interfase. Como el efecto de estos parámetros es similar, se ha fijado  $\epsilon_3 = -0.896$  y se ha variado  $\epsilon_4$ .

En la figura 4.21 mostramos la variación de la tensión superficial de las interfases V-N y V-I con la temperatura para  $\epsilon_4 = -0.05, -0.02, 0.00$  y  $0.05$ . Se observa un máximo muy pronunciado en ésta correspondiente a la interfase I-V y, de hecho, se encuentra “wetting” completo por nemático en esta interfase para todos los casos. En este modelo el “wetting” completo se obtiene para  $\epsilon_3 < \epsilon_{3,\perp}^w = -0.469$ ,  $\epsilon_4 = 0$ . La película de nemático que se interpone tiene un alineamiento homeotrópico (el director es perpendicular a la interfase). Un valor de  $\epsilon_4$  positivo determina un aumento de  $\epsilon_{3,\perp}^w$ , y lo contrario ocurre cuando  $\epsilon_4 < 0$ . Como  $\epsilon_4 < 0$  favorece una orientación del director paralela a la interfase, puede ocurrir que el alineamiento de equilibrio sea paralelo en lugar de ser homeotrópico. No obstante se espera que si  $\epsilon_4$  es suficientemente pequeño comparado con  $\epsilon_3$  esto no ocurra.

Para  $T < T_{NI}$  existe un rango de temperatura en el que la pendiente de  $\gamma$  es positiva, en analogía con los resultados de un modelo basado en el funcional de la densidad local (el sistema de referencia es el de esferas duras y la energía de éste se evalúa en la densidad local) y con potenciales del mismo alcance en el desarrollo cuadrupolar del

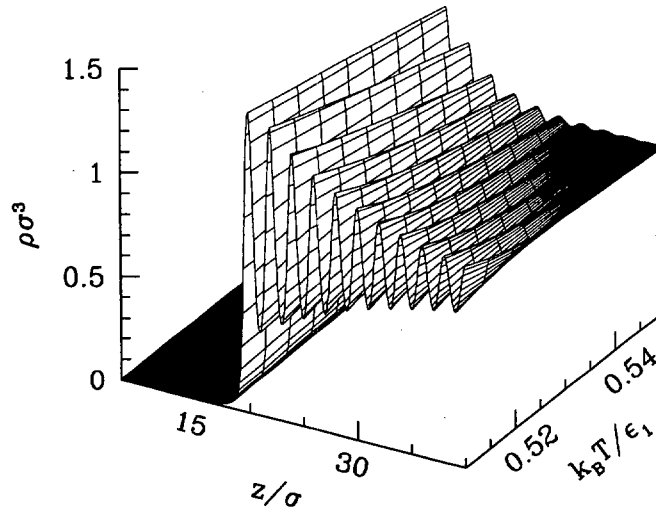


Figura 4.22: Perfil de densidad de la interfase V-N en función de la temperatura, para  $\epsilon_4 = -0.05$ .

potencial atractivo [12, 83]. Un valor de  $\epsilon_4$  positivo refuerza el efecto que tiene  $\epsilon_3$  en el orden orientacional de la interfase. Esto explica el incremento de  $d\gamma/dT$  cuando  $\epsilon_4$  crece. Cuando  $\epsilon_4$  cambia de signo de positivo a negativo el signo de la pendiente también cambia.

Los puntos triples  $T_{AI}$  correspondientes a los diferentes valores de  $\epsilon_4$  se indican en la figura 4.21 con líneas verticales. Por debajo de  $T_{AI}$  la fase esméctica de volumen es la más estable. En todos los casos la transición N-SmA es de segundo orden o de primer orden muy débil. De la figura 4.21 se concluye que existe un rango de valores del parámetro  $\epsilon_4$  para el cual la tensión superficial tiene un mínimo en el rango de temperaturas  $T_{AI} < T < T_{NI}$ , como se encuentra en los estudios experimentales [39]. Los perfiles de densidad de la interfase V-N para  $T_{AI} < T < T_{NI}$  se muestran en la figura 4.22 en forma de un gráfico tridimensional. Los perfiles corresponden al caso  $\epsilon_4 = -0.05$ , para el cual se estima  $T_{AI} \approx 0.495$ . La temperatura más alta mostrada en la figura es la del punto triple  $T_{NI}$ . Para esta temperatura el perfil muestra fuertes oscilaciones en su estructura en la vecindad de la interfase, que se amortiguan a la densidad del nemático de volumen. Esta estructura crece dramáticamente a medida que la temperatura se acerca a  $T_{AI}$  por encima. Sin embargo, la altura del primer pico es insensible a los cambios de temperatura, lo cual demuestra que la estructura del primer pico está determinada por el orden inducido por la interfase. El aumento progresivo del orden esméctico al disminuir la temperatura es una consecuencia clara de la naturaleza del orden de la transición (de primer orden muy débil).

El crecimiento continuo de las capas de esméctico puede ser estudiado mediante magnitudes que cuantifiquen adecuadamente la adsorción. Un buen candidato es la

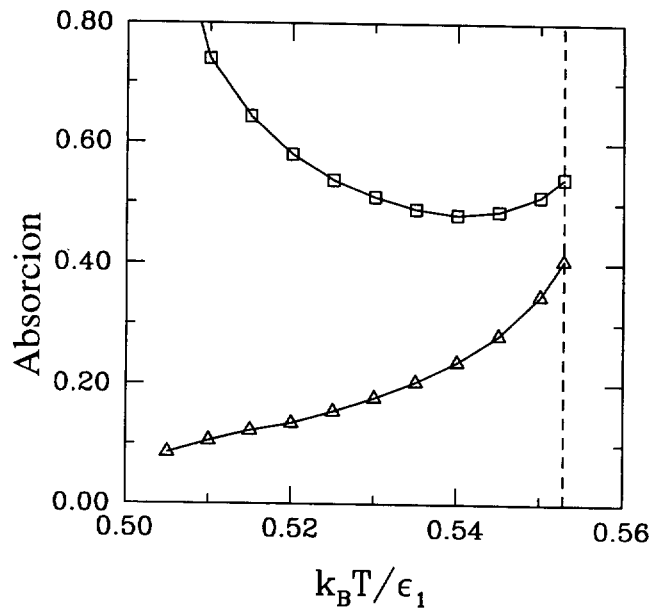


Figura 4.23: Magnitudes que miden la adsorción del parámetro de orden (ver definición en el texto)  $\Gamma_q$  (se representa mediante cuadrados) y  $\Gamma_q^{\text{ex}}$  (se representa mediante triángulos) en función de la temperatura.

magnitud definida como

$$\Gamma_q = \int_{z_q}^{\infty} dz |q(z) - q_b|, \quad (4.21)$$

que mide el crecimiento del orden esméctico y que, de hecho, llamaremos adsorción. En la ecuación (4.21)  $q_b$  es el valor del parámetro de orden del nemático de volumen y  $z_q$  es la posición de la superficie separadora de las fases V y N, arbitrariamente definida como la posición  $z$  para la cual el perfil del parámetro de orden alcanza la mitad del valor de volumen. El comportamiento de esta magnitud con la temperatura se representa en la figura 4.23. Claramente  $\Gamma_q$  aumenta cuando  $T \rightarrow T_{AI}^+$ . No obstante, esta cantidad no es una magnitud indicativa del exceso de orden en la interfase. De hecho, se espera que ésta sea positiva y, debido al aumento de la pendiente de  $\gamma(T)$  al aumentar  $T$  (véase la figura 4.21), debe también aumentar con la temperatura, de acuerdo con la discusión hecha en la sección 4.9.1. Es útil definir la magnitud,

$$\Gamma_q^{\text{ex}} = \int_{z_q}^{\infty} dz (q(z) - q_b), \quad (4.22)$$

la cual es insensible al crecimiento de las capas de esméctico, dando la región cercana a la interfase la contribución principal. El comportamiento de  $\Gamma_q^{\text{ex}}$  con la temperatura se incluye en la figura 4.23. Se puede observar que efectivamente hay un crecimiento de  $\Gamma_q^{\text{ex}}$  con  $T$  en una vecindad de  $T_{NI}$ .

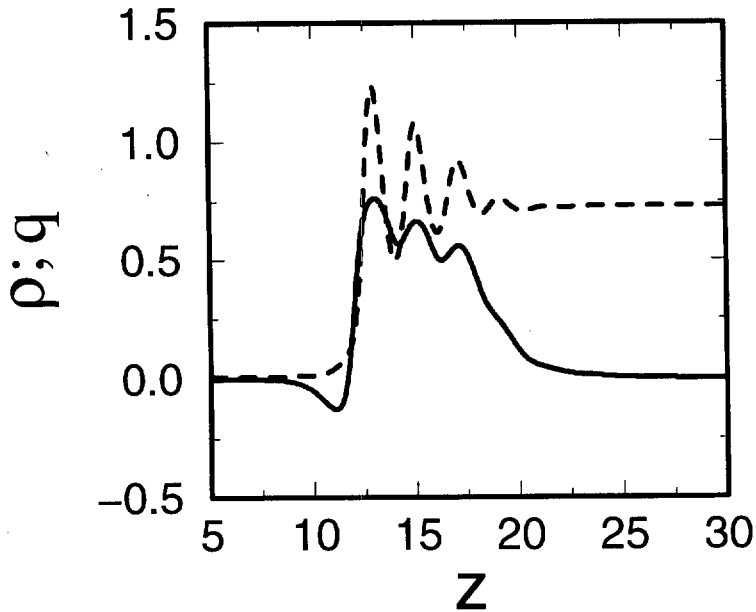


Figura 4.24: Perfiles de densidad y parámetro de orden de la interfase V-I, calculados para los valores de los parámetros  $\sigma_{\parallel}/\sigma$  y  $\epsilon_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) que se especifican en el texto y para  $\epsilon_4 = 0$ . Aunque la estructura de la interfase muestra tres capas de esméctico, no hay transiciones de “layering” entre ellas.

La densidad y el parámetro de orden en la interfase V-I exhiben una estructura estratificada, generando exceso de orden. El número de picos en la densidad, no obstante, nunca excede de tres. En la figura 4.24 se representa un perfil característico de la interfase V-I. No hay transiciones de primer orden entre estos picos, por lo que no se da el fenómeno de “layering”. En la figura 4.24 se muestra la estructura de la interfase V-I en el punto triple  $T_{NI}$ . No hay transiciones de primer orden entre estructuras con distinto número de capas, por lo que no se da el fenómeno de “layering”. El orden que se observa es inducido por la cercanía del punto triple  $T_{AI}$ ; a medida que éste se aleja el orden en la interfase se pierde de forma continua.

Comportamientos anómalos de la tensión superficial de cristales líquidos nemáticos han sido también obtenidos en [83] utilizando la aproximación local para el sistema de referencia de esferas duras. Sin embargo, una minimización cuidadosa conduce a la conclusión de que el OII en el modelo local está asociado con una estructura de volumen que corresponde a una fase tipo esméctica sin significado físico generada por la contribución del término proporcional a  $\epsilon_3$ . Un análisis de la estabilidad del nemático indica que cuando se aumenta  $\epsilon_3$  la fase esméctica se hace más estable bastante antes de que se haya generado suficiente OII para inducir el comportamiento anómalo de la tensión superficial. Por el contrario, nuestro estudio muestra que un suficiente OII es consecuencia no sólo de un acoplamiento orientacional-traslacional grande, sino de los alcances relativos de los potenciales atractivos anisótropos.



# Capítulo 5

## Sistemas coloidales

### 5.1 Introducción

En el capítulo 1, sección 1.3, se ha definido lo que se entiende por un sistema coloidal y la fenomenología que encierra. Hemos descrito las semejanzas existentes entre ciertas mezclas coloidales y una mezcla de esferas duras. Basándonos en este parecido, es de esperar que un funcional de esferas duras sea capaz de capturar la fenomenología de estos sistemas siempre y cuando tenga en cuenta de forma adecuada las interacciones de volumen excluido entre las partículas y, como veremos más adelante, sea capaz de describir situaciones de inhomogeneidades extremas.

En este capítulo nos centraremos en el fenómeno de segregación de fases en mezclas de partículas duras. La segregación de fases de carácter entrópico ha sido una cuestión largamente estudiada, y sólo recientemente ha podido ser entendida. Es bien sabido que una mezcla binaria de partículas con diferentes potenciales atractivos puede segregarse en dos fases de diferente composición, cada una de ellas rica en uno de los componentes [137]. La cuestión pendiente era saber si el puro balance entrópico en una mezcla es capaz por sí solo de generar la segregación. Hace algún tiempo se demostró [95, 17] que la segregación tiene lugar en mezclas de partículas duras no aditivas (las partículas de diferentes especies interaccionan entre sí como si tuvieran un volumen mayor); sin embargo, la no aditividad aumenta, al nivel del potencial de interacción, la ganancia de volumen (y por tanto de entropía) que genera la segregación. Así que la cuestión no trivial que quedaba por dilucidar era si una mezcla de partículas duras aditivas se segregaba en varias fases. El modelo más simple, una mezcla binaria de esferas duras, se resolvió en la aproximación de Percus-Yevick [72] y se demostró que en dicha aproximación la mezcla no presenta inestabilidad espinodal. De este hecho se llegó a la conclusión de que no hay segregación en este modelo. Después de más de treinta años se ha comenzado a cuestionar la validez de esta conclusión. Mediante la resolución numérica de la ecuación de Ornstein-Zernike con relaciones de cierre más sofisticadas que la aproximación Percus-Yevick, se han encontrado inestabilidades espinodales en una mezcla binaria de esferas duras para relaciones de diámetros en el intervalo 0.1 – 0.25 [9, 78, 133] (dependiendo de los autores).

Entonces se creía que una mezcla binaria de esferas duras suficientemente asimétrica



debía presentar una transición de segregación en dos fases fluidas (segregación fluido-fluido). Sin embargo, experimentos sucesivos llevados a cabo en suspensiones coloidales de esferas de silicio o poliestireno (muy aproximadamente esferas duras) demostraron evidencias de que la segregación está acoplada con la transición de solidificación, en el sentido de que al menos una de las fases segregadas es un sólido (segregación fluido-sólido), o a veces una fase vítrea constituida fundamentalmente por partículas de la especie grande [169, 61, 148, 56]. Hay cálculos teóricos recientes que confirman este escenario [117, 14]. Las simulaciones Monte Carlo de estos tipos de sistemas adolecen de un problema fundamental, debido a la probabilidad extremadamente baja del suceso consistente en mover una partícula grande en un mar de partículas pequeñas sin solapar ninguna. Sin embargo, estas simulaciones son todavía posibles para diámetros no muy diferentes, aunque en este caso no hay segregación [38, 57]. Con la ayuda de un novedoso algoritmo de simulación MC, donde se introducen movimientos especiales de "clusters", se ha encontrado segregación para una relación de diámetros menor que 0.05 [13]. Sin embargo, éste método no permite identificar la naturaleza de las fases segregadas, así que no se puede discernir si la transición que ocurre es del tipo fluido-fluido o fluido-sólido.

Con el objetivo de dilucidar la naturaleza de las fases segregadas para mezclas muy asimétricas (relaciones de diámetros  $\sigma_1/\sigma_2 \approx 10^{-2}$ ) la atención se centró en la interacción de depleción. Se puede encontrar, mediante diferentes procedimientos aproximados, el potencial a dos cuerpos generado por el efecto de depleción [82, 7, 40, 33]. Su forma genérica es la de un pozo atractivo muy profundo y estrecho seguido de oscilaciones que se extienden aproximadamente hasta tres diámetros moleculares de las esferas pequeñas. La profundidad del pozo y las amplitudes de las oscilaciones dependen de la fracción de empaquetamiento de las esferas pequeñas, mientras que el periodo de las oscilaciones es del orden de su diámetro. Recientes simulaciones de un sistema unicomponente de esferas duras interactuando con el potencial de depleción muestran que la transición de segregación fluido-fluido es metastable respecto a la fluido-sólido para relaciones de diámetros por debajo de 0.1 [7, 40, 33]; e incluso puede llegar a convertirse en segregación sólido expandido-sólido denso (una transición recientemente predicha teóricamente en sistemas coloidales con un pozo atractivo estrecho y profundo [10, 163, 123]) para relaciones de diámetros iguales a 0.1 [40] ó 0.05 [33]. Este diagrama de fases ha sido corroborado recientemente mediante simulaciones directas de la mezcla binaria de esferas duras [34], que ha sido posible llevar a cabo en las regiones más relevantes del diagrama de fases (donde se espera la segregación sólido-sólido) gracias a que en ellas la fracción de esferas pequeñas es muy pequeña.

En este capítulo aplicaremos el formalismo del funcional de la densidad según la TMF descrito en el capítulo 3 [25, 24], al estudio del comportamiento de fase de una mezcla binaria de cubos duros paralelos, con el objetivo de entender el comportamiento de las mezclas. El fluido de cubos duros paralelos es más bien un modelo académico que posee un número de peculiaridades ausentes en los modelos realistas de fluidos. Por ejemplo, el fluido uniforme de cubos duros paralelos es anisótropo a escalas pequeñas (debido a que son paralelos), por lo que la transición de solidificación ocurre a una densidad muy baja (aproximadamente 0.5 [58]), además de ser continua (como consecuencia de que la simetría orientacional está de antemano rota en la fase fluida [66]). Por otro lado,

el efecto de depleción generado en una mezcla de cubos duros paralelos es mucho más fuerte que el que tiene lugar en una mezcla binaria de esferas duras con la misma relación de tamaños. Pero a pesar de estas peculiaridades su comportamiento de fases permite entender el de fluidos más realistas, y posee la ventaja añadida de que es un modelo lo suficientemente sencillo como para llevar los cálculos analíticos hasta el final.

Pero antes de describir la termodinámica y las transiciones de fases en el sistema de cubos duros paralelos haremos una breve incursión en el sistema de esferas duras. La primera sección contiene dos ejemplos de teorías perturbativas que esencialmente pretenden modelar el comportamiento de fases propio de un sistema coloidal. Ambas parten de un sistema de referencia para un fluido y un sólido y añaden la interacción soluto-soluto perturbativamente.

En el estudio del sistema de cubos duros paralelos primero veremos la descripción del fluido unicomponente, luego se estudiará la termodinámica de la mezcla binaria y sus posibles transiciones, y por último veremos cómo al tomar el límite de asimetría infinita (hacer tender a cero el tamaño de los cubos pequeños) obtenemos un funcional para un sistema de cubos duros adhesivos.

## 5.2 Teorías de perturbaciones como modelo de un sistema coloidal

### 5.2.1 Diagramas de fases según un modelo sencillo

Para obtener los posibles diagramas de fases que genera un modelo teórico de un sistema coloidal, donde las interacciones entre partículas son próximas a las de un sistema de esferas duras, se puede recurrir a la teoría de perturbaciones para la construcción del funcional de energía libre de Helmholtz. Como sistema de referencia se escoge el de esferas duras, para el cual se conocen aproximaciones de la ecuación de estado del fluido uniforme y de la función de distribución radial (por ejemplo la aproximación de PY). La parte atractiva del potencial (que debe tener en cuenta la interacción soluto-soluto del sistema coloidal, como por ejemplo la interacción generada por el efecto de depleción) se trata de forma perturbativa (véase el capítulo 1). Así, se tiene el siguiente funcional

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}_{\text{HS}}[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) v_a(r_{12}), \quad (5.1)$$

donde  $\mathcal{F}_{\text{HS}}[\rho] = \mathcal{F}^{\text{id}}[\rho] + \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]$  es la energía libre del sistema de referencia de esferas duras, que se divide en la contribución ideal  $\mathcal{F}^{\text{id}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\ln(\rho(\mathbf{r}) \Lambda^3) - 1]$  ( $\Lambda$  es la longitud de onda térmica) y la parte de exceso  $\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]$ , cuya forma es aproximada;  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  es la función de distribución radial, que en el fluido uniforme depende sólo de  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ , y  $v_a(r_{12})$  es la parte perturbativa del potencial entre partículas (que se considera atractiva). Para el caso homogéneo se conoce, en la aproximación de PY, el

exceso de energía libre por partícula

$$\Psi^{\text{ex}} \equiv \frac{\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]}{N} \bigg|_{\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho} = \frac{3\eta(2-\eta)}{2(1-\eta)^2} - \ln(1-\eta), \quad (5.2)$$

donde  $\eta$  es la fracción de empaquetamiento. La función de distribución radial  $g(r_{12}) = g_{\text{HS}}(r_{12})$  que se escoge es la obtenida analíticamente por la misma aproximación [175].

Si bien esto completa la descripción aproximada del modelo de un fluido coloidal, queda por describir el sólido si se quiere tener una descripción completa del diagrama de fases. Lo primero que hay que conseguir es una buena descripción para un sólido de esferas duras que se pueda utilizar luego como un sistema de referencia. En [122] esto se ha logrado mediante el cálculo de la función de distribución radial del sólido promediada angularmente a través de una parametrización de ésta, cuyos parámetros se fijan mediante reglas de sumas. Sin embargo, si se quiere estudiar la fenomenología de estos sistemas sin demasiadas exigencias cuantitativas, un sistema de referencia que simplifica enormemente los cálculos y que fue usado en [163] es el sólido de Einstein, cuyo Hamiltoniano es

$$H_0 = \sum_i^N \left( \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \frac{k}{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^0)^2 \right), \quad (5.3)$$

donde  $\mathbf{p}_i$ ,  $\mathbf{r}_i$  son el momento y la posición del centro de masas de la partícula  $i$ , que se considera que oscila armónicamente alrededor de la posición de equilibrio  $\mathbf{r}_i^0$ , y  $k$  es la constante elástica del oscilador. La energía libre por partícula del sólido de Einstein es

$$\Psi_{\text{ES}}(\alpha, T) = 3k_B T \ln \left[ \frac{\Lambda}{\alpha} \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \right], \quad (5.4)$$

siendo  $\alpha$  la constante elástica adimensionada  $\alpha = 2\beta k \sigma^2$ , así que la energía total por partícula es

$$\Psi(\alpha, T) = \Psi_{\text{ES}}(\alpha, T) + \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j=1}^N W(x_{ij}^0; \alpha) - \frac{3}{2} k_B T, \quad (5.5)$$

donde  $x_{ij}^0 = |\mathbf{r}_i^0 - \mathbf{r}_j^0|/\sigma$ , y  $W(x_{ij}^0; \alpha)$  es el promedio del potencial atractivo con funciones de distribución gaussianas:

$$W(x_{ij}^0; \alpha) = \int d\mathbf{x}_i \int d\mathbf{x}_j g_\alpha(\mathbf{x}_i) v_a(x_{ij}) g_\alpha(\mathbf{x}_j), \quad (5.6)$$

$$g_\alpha(\mathbf{x}_i) = (\alpha/\pi)^{3/2} \exp \left[ -\alpha(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_i^0)^2 \right]. \quad (5.7)$$

El parámetro  $\alpha$  es el parámetro variacional del modelo en el que se minimiza la energía libre para una densidad media del sólido  $\rho$  fija. La forma del potencial atractivo  $v_a(x) = \epsilon \phi(x)$  (donde  $\epsilon$  es la amplitud del potencial escalada con la temperatura) que se elige en [163] es del tipo doble-Yukawa:

$$\phi(x) = \frac{c}{x} (e^{-a(x-1)} - e^{-b(x-1)}). \quad (5.8)$$

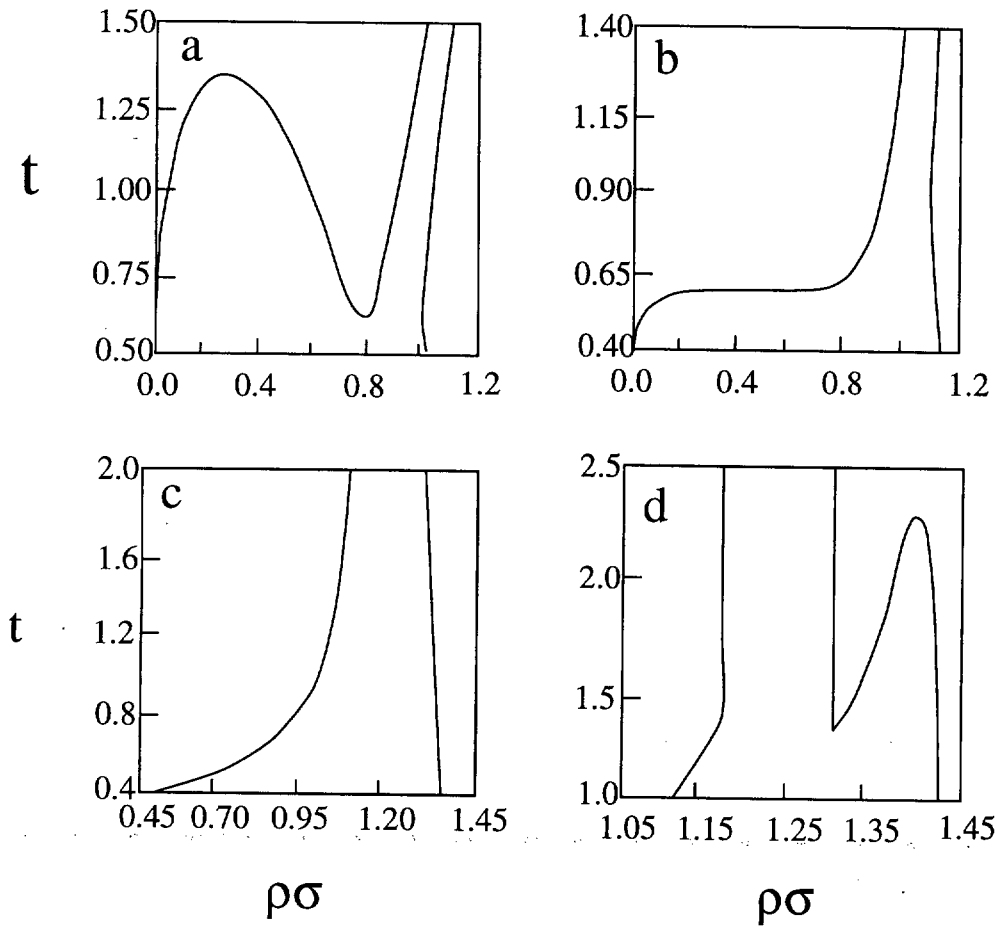


Figura 5.1: Diagrama de fases temperatura-densidad (la temperatura en unidades reducidas  $t = k_B t / \epsilon$ ). a:  $\delta = 1.34$ ; b:  $\delta = 0.41$ ; c:  $\delta = 3.28 \times 10^{-2}$ ; d:  $\delta = 1.05 \times 10^{-2}$ .

Los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  no son independientes, ya que se impone la restricción  $\phi(x_0) = -1$  (eliminando así el parámetro  $c$ ), donde  $x_0$  es la coordenada del mínimo de  $\phi(x)$ . Esta forma del potencial garantiza  $\phi(x = 1) = 0$  y  $\phi(x < 1) > 0$ ,  $\phi(x > 1) < 0$ . En lugar de trabajar con los parámetros  $a$  y  $b$  se eligen  $x_0$  y  $x_1$ , la posición del mínimo y el rango del potencial (definido como la distancia a la cual el potencial decae hasta un 1%). Los diagramas de fases que resultan de esta teoría están esquematizados en la figura 5.1. Para valores del rango del potencial  $\delta \equiv (x_1 - x_0)/x_0 > 1$  el diagrama de fases que se obtiene es el típico diagrama de un fluido atómico simple, con la presencia de tres fases: vapor, líquido y sólido. La coexistencia vapor-líquido termina en un punto crítico, además de haber un punto de coexistencia trifásica V-L-S (punto triple). Se observa que al reducir el rango del potencial la altura del punto crítico de la transición vapor-líquido disminuye hasta desaparecer del todo. Hay un rango de valores de  $\delta$  para los cuales el sistema sólo exhibe una transición líquido-sólido. Si se continúa disminuyendo  $\delta$  se estabilizan dos sólidos con la misma simetría, pero con diferentes densidades. La coexistencia sólido expandido-sólido denso termina en un punto crítico.

### 5.2.2 Una teoría de perturbaciones para el sólido clásico

Hasta tiempos recientes las teorías clásicas del funcional de la densidad para fluidos inhomogéneos incluían la no localidad a través de una densidad que contenía sólo información sobre la estructura del fluido uniforme. Se partía del conocimiento de la función de correlación directa en la aproximación de Percus-Yevick o del promedio angular  $\tilde{g}(r)$  de la función de distribución de dos partículas  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  en el límite del fluido uniforme. La función  $\tilde{g}(r)$  se define como

$$\tilde{g}(r) = \frac{1}{4\pi V \rho^2} \int d\omega \int d\mathbf{r}_1 \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}), \quad (5.9)$$

donde  $V$  es el volumen  $\rho$  la densidad media y  $d\omega$  el diferencial del ángulo sólido alrededor del vector  $\mathbf{r}$ .

En [122] se calcula esta función, pero para un sólido de esferas duras en una red fcc. El conocimiento de  $\tilde{g}(r)$  permite hacer una teoría de perturbaciones para éste. Los pasos que se siguen son los siguientes. Si se tienen en cuenta sólo las correlaciones de largo alcance, las probabilidades de encontrar dos partículas en sitios diferentes de la red son independientes, por lo que la función  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  se descompone en un producto de dos funciones densidad evaluadas en las posiciones  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  respectivamente. En este caso se puede definir la función

$$\tilde{g}_0(r) = \frac{1}{4\pi V \rho^2} \int d\omega \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}). \quad (5.10)$$

Si se parametriza el perfil de densidad del sólido de forma usual como una suma de gaussianas centradas en los sitios de una red fcc, se obtiene  $\tilde{g}_0(r) = \sum_i \tilde{g}_0^{(i)}(r)$ , donde

$$\tilde{g}_0^{(i)}(r) = \frac{1}{4\pi\rho} \left( \frac{\alpha}{2\pi} \right)^{1/2} n_i \frac{e^{-\alpha(r-R_i)^2/2} + e^{-\alpha(r+R_i)^2/2}}{r R_i}, \quad i > 0, \quad (5.11)$$

siendo  $R_i$  las distancias a la que se encuentran los diferentes sitios desde uno dado, y  $n_i$  el número de vecinos que hay a la distancia  $R_i$ . Si se compara este resultado con el obtenido para la función  $\tilde{g}(r)$  en las simulaciones se observa que la mayor diferencia está en la predicción de las correlaciones de corto alcance, o sea en el primer pico, siendo los restantes picos extremadamente semejantes. Por ello, manteniendo la misma forma que (5.11), se parametriza  $\tilde{g}^{(1)}(r)$  del siguiente modo

$$\tilde{g}^{(1)}(r) = \begin{cases} \frac{A e^{-\alpha_1(r-r_1)^2/2}}{r}, & r > 1, \\ 0, & r < 1. \end{cases} \quad (5.12)$$

Los valores de los parámetros  $A$ ,  $r_1$  y  $\alpha_1$  se determinan imponiendo las siguientes reglas de suma:

1. debido a que la diferencia en la localización de los picos de  $\tilde{g}$  y  $\tilde{g}_0$  es muy pequeña se impone que la distancia promedio de localización de los primeros vecinos sea la misma en las dos aproximaciones, o sea

$$\frac{n_1}{\rho} \langle r \rangle \equiv \int d\mathbf{r} r \tilde{g}^{(1)}(r) = \int d\mathbf{r} r \tilde{g}_0^{(1)}(r); \quad (5.13)$$

2. la función  $\tilde{g}^{(1)}(r)$  debe estar normalizada al número de primeros vecinos, o sea,

$$4\pi\rho \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 \tilde{g}^{(1)}(r) = n_1; \quad (5.14)$$

3. la presión y el valor de contacto de la función  $\tilde{g}(r)$  deben estar relacionados según la regla de suma

$$\beta P/\rho = 1 + 4\eta\tilde{g}(r = \sigma); \quad (5.15)$$

4. para determinar  $\tilde{g}(r)$  en función de la densidad sólo es necesario determinar los valores de  $\alpha$  y  $P$  como función de  $\rho$ , y esto se lleva a cabo a través de la minimización de uno de los funcionales clásicos que describen de forma adecuada la transición fluido-sólido para esferas duras.

El resultado obtenido para  $\tilde{g}(r)$  siguiendo los pasos 1–4 es prácticamente idéntico al de simulación [122].

Una vez determinada la función  $\tilde{g}(r)$  para un sólido de esferas duras, el siguiente paso es construir una teoría de perturbaciones que tenga en cuenta la valiosa información sobre la estructura del sólido. De forma usual la energía libre de Helmholtz se calcula como

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}_r[\rho] + \mathcal{F}_p[\rho], \quad (5.16)$$

donde  $\mathcal{F}_r[\rho]$  es la energía libre del sistema de referencia, que tiene en cuenta la interacción entre partículas según el potencial de referencia  $v_r(r)$ , y  $\mathcal{F}_p[\rho]$  es la parte perturbativa de la energía libre, cuya forma es [121]

$$\mathcal{F}_p[\rho] = 2\pi\rho N \int dr r^2 \tilde{g}_r(r) v_p(r), \quad (5.17)$$

siendo  $N$  el número de partículas y  $\tilde{g}_r(r)$  la función definida en (5.9), pero para el sistema de referencia. Ésta se obtiene mediante el requerimiento de que en el desarrollo de la energía libre del sistema de referencia en potencias de la función “blip”  $\Delta e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  (la diferencia entre el factor de Boltzman del sistema de referencia y el de esferas duras), el segundo término de orden  $\Delta e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  (el primer término no es más que  $\mathcal{F}_{\text{HS}}[\rho]$ ) se haga cero. Esto permite el cálculo del diámetro de la esfera del sistema de referencia y obtener  $\tilde{g}_r(r) = \tilde{y}_{\text{HS}}(r) \exp(-\beta v_r(r))$ , donde se define  $\tilde{y}_{\text{HS}}(r) = \tilde{g}_{\text{HS}}(r) \exp(\beta v_{\text{HS}}(r))$ , siendo  $v_{\text{HS}}(r)$  el potencial de esfera dura.

Aplicando este formalismo a un sistema de esferas duras que interaccionan a través de un potencial atractivo tipo pozo cuadrado de anchura mucho menor que el diámetro molecular, se obtiene un diagrama de fases con la común transición líquido-sólido más una transición isoestructural sólido-sólido. Estos resultados, al ser comparados con la simulación, concuerdan asombrosamente bien [121].

Si bien es sabido que el rango del potencial que produce la separación vapor-líquido determina la altura del punto crítico en esta transición, hasta fechas recientes no se supo nada sobre la existencia de una transición isoestructural sólido-sólido, a pesar de que el mecanismo que la generaba estaba introducido en casi todos los modelos que se habían usado para el estudio de la fase sólida de sistemas simples. El origen de la transición es el siguiente. Supongamos que, a groso modo, el potencial atractivo se puede aproximar por un pozo cuadrado de anchura  $\delta$  (en unidades del diámetro de las esferas). Cuando el parámetro de red del sólido es mayor que  $1 + \delta$  las partículas no sienten la presencia del potencial atractivo; sin embargo, a medida que aumenta la densidad o disminuye el parámetro de red, llega un momento en que éste se hace menor que  $1 + \delta$ , por lo que las partículas caen masivamente en el pozo de potencial, disminuyendo así la energía total del sistema. Luego, al seguir aumentando la densidad, la energía del sistema de referencia puramente repulsivo domina sobre la parte atractiva, incrementando así la energía total. De esta forma, la variación de la energía con la densidad presenta, si no un mínimo, un punto de inflexión en la región del sólido, determinando así la coexistencia entre dos sólidos con la misma simetría pero con diferentes densidades.

### 5.3 Modelo de segregación puramente entrópica

En las secciones anteriores hemos expuesto modelos de sistemas coloidales en los que la transiciones fluido-fluido, fluido-sólido o sólido-sólido isoestructural, que determinan la naturaleza del diagrama de fases, están reguladas por el alcance y la profundidad del potencial atractivo que trata de modelar la interacción entre las partículas de soluto. En esta sección estudiaremos el modelo de una mezcla binaria de cubos duros paralelos, según la TMF. Quitando sus particularidades, este modelo reproduce los mismos tipos de diagramas sin introducir potencial atractivo alguno. El mecanismo que explica las diferentes transiciones es de origen puramente entrópico, y se genera a través de la interacción soluto-soluto mediada por la presencia de un disolvente (las partículas grandes constituyen el soluto, mientras que las pequeñas son el disolvente). En el primer epígrafe estudiaremos el sistema unicomponente de cubos duros paralelos; en el segundo se estudiará la mezcla binaria y las posibles transiciones termodinámicas, y, por último, se describirá el límite de una mezcla binaria cuando la asimetría entre las especies es infinita, lo cual nos permitirá entender el diagrama de fases de la mezcla.

#### 5.3.1 El fluido unicomponente de cubos duros paralelos

Existen algunos resultados concernientes al fluido de cubos duros paralelos en la literatura. Por ejemplo, en dos y tres dimensiones han sido calculados los coeficientes del virial del fluido uniforme mediante un desarrollo en diagramas [178, 53]. Éstos han sido calculados también mediante teorías aproximadas de ecuaciones integrales [54]. La conclusión principal que se puede sacar de estos resultados es que el desarrollo del virial para cubos duros paralelos converge muy mal. En 3D la presión aproximada hasta el séptimo coeficiente del virial alcanza un máximo en  $\eta \approx 0.6$ , para luego descender



rápidamente hacia valores negativos [54], comportamiento que difiere del correspondiente a la aproximación con seis coeficientes del virial. Por contra, en el sistema de esferas duras aumentar el número de términos en el desarrollo del virial mejora la ecuación de estado. Otra diferencia es que las simulaciones hechas para un fluido de cubos duros paralelos en 3D [172, 58] muestran una transición fluido-sólido de segundo orden (en contraste con la transición de primer orden en esferas duras) para un valor de la fracción de empaquetamiento  $\eta \approx 0.48 \pm 0.02$  [58], a la que las partículas del sólido cristalizan en una red cúbica simple. Se puede demostrar de forma exacta que en dimensión infinita la transición es continua [66]. La razón por la cual esta transición es continua es la ruptura de simetría orientacional que existe en la fase fluida, por lo que fluido y sólido tienen la misma simetría. Al permitir que los cubos roten libremente la transición fluido-sólido se vuelve de primer orden [58].

La ecuación de estado del fluido de cubos duros paralelos se puede obtener mediante la ecuación

$$\beta P = \rho + \rho \frac{\partial \Phi^{(D)}}{\partial \rho} - \Phi^{(D)}, \quad (5.18)$$

siendo  $\Phi^{(D)}$  la densidad de exceso de energía libre, cuyas expresión en 2D y en 3D vienen dadas por las ecuaciones (2.92) y (2.165). En cada caso obtenemos

$$\beta P / \rho = \frac{1}{(1 - \eta)^2}, \quad (D = 2), \quad (5.19)$$

$$\beta P / \rho = \frac{1 + \eta}{(1 - \eta)^3}, \quad (D = 3), \quad (5.20)$$

con  $\eta$  la fracción de empaquetamiento,  $\eta = \rho \sigma^D$  y  $\sigma$  la arista del cubo. Estas ecuaciones de estado son las mismas que las obtenidas a través de la teoría de la partícula escalada. En la figura 5.2 se compara la ecuación de estado (5.20) con los resultados obtenidos de la simulación.

La transición fluido-sólido puede ser estudiada como suele hacerse en cualquier teoría del funcional de la densidad, mediante la parametrización de la densidad local a través de una suma de gaussianas centradas en los sitios de una red (en este caso cúbica simple) (véase evans en [50]), o sea,

$$\rho(\mathbf{r}) = \prod_{\nu=x,y,z} \sum_{n_\nu=-\infty}^{\infty} g(\nu - n_\nu d), \quad (5.21)$$

$$g(u) \equiv \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha u^2}, \quad (5.22)$$

donde  $d = \eta^{-1/3} \sigma$  es el periodo de la red y  $\alpha$  es un parámetro variacional que determina la anchura de las gaussianas (indicadora de la deslocalización de las partículas).

Como ya hemos visto, el funcional de energía libre de un sistema multicomponente

con perfiles de densidad  $\rho_i(\mathbf{r})$  ( $i$  etiqueta las componentes) según la TMF es

$$F[\{\rho_i(\mathbf{r})\}] = F^{\text{id}}[\{\rho_i(\mathbf{r})\}] + F^{\text{ex}}[\{\rho_i(\mathbf{r})\}], \quad (5.23)$$

$$\beta F^{\text{id}}[\{\rho_i(\mathbf{r})\}] = \sum_i \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) [\ln \mathcal{V}_i \rho_i(\mathbf{r}) - 1], \quad (5.24)$$

$$\beta F^{\text{ex}}[\{\rho_i(\mathbf{r})\}] = \int d\mathbf{r} \Phi(\{n_\alpha(\mathbf{r})\}), \quad (5.25)$$

con  $\mathcal{V}_i$  el volumen térmico de la especie  $i$ , y  $n_\alpha = \sum_i \rho_i \otimes \omega_i^{(\alpha)}$  el conjunto de densidades promediadas (los pesos han sido definidos en las ecuaciones (2.103)–(2.106)). La función  $\Phi(\mathbf{r})$  viene dada por la expresión

$$\Phi(\mathbf{r}) = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}{1 - n_3} + \frac{n_{2,x} n_{2,y} n_{2,z}}{(1 - n_3)^2}, \quad (5.26)$$

donde  $n_{2,\nu}$ ,  $\nu = x, y, z$ , son las componentes del vector  $\mathbf{n}_2$ . Si introducimos las funciones

$$e(u) \equiv \frac{1}{2} \text{erf}(\sqrt{\alpha} u), \quad (5.27)$$

$$p(u) \equiv \sum_{n=-\infty}^{\infty} [e(u - nd + \sigma/2) - e(u - nd - \sigma/2)], \quad (5.28)$$

$$q(u) \equiv \sum_{n=-\infty}^{\infty} [g(u - nd + \sigma/2) + g(u - nd - \sigma/2)] \quad (5.29)$$

(se cumple  $g(u) = e'(u)$ ,  $p(u) = p(u + d)$  y  $q(u) = q(u + d)$ ), las densidades promediadas se pueden expresar como

$$n_3 = p(x)p(y)p(z), \quad (5.30)$$

$$\mathbf{n}_2 = \frac{1}{2}(q(x)p(y)p(z), p(x)q(y)p(z), p(x)p(y)q(z)), \quad (5.31)$$

$$\mathbf{n}_1 = \frac{1}{4}(p(x)q(y)q(z), q(x)p(y)q(z), q(x)q(y)p(z)), \quad (5.32)$$

$$n_0 = \frac{1}{8}q(x)q(y)q(z), \quad (5.33)$$

por lo que se cumple  $\Phi(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ , donde

$$\psi = -\ln(1 - n_3) + \frac{n_3}{1 - n_3} + \frac{n_3^2}{(1 - n_3)^2}. \quad (5.34)$$

Este resultado es debido a la factorización de la densidad (5.21) y por tanto de (5.30)–(5.33).

La energía libre por partícula del sólido,  $\Psi \equiv \beta F/N$ , se puede obtener mediante la integración de la densidad de energía libre en una celda unidad. La parte ideal es

entonces

$$\begin{aligned}\Psi^{\text{id}} &= \int_{-d/2}^{d/2} dx \int_{-d/2}^{d/2} dy \int_{-d/2}^{d/2} dz \rho(\mathbf{r}) [\ln \mathcal{V} \rho(\mathbf{r}) - 1] \\ &= \ln(\mathcal{V}/\sigma^3) - 1 + 3 \int_{-\infty}^{\infty} dx g(x) \ln \left( \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sigma g(x - nd) \right).\end{aligned}\quad (5.35)$$

El integrando de esta ecuación está escrito de una forma cómoda para poder evaluar la integral mediante cuadraturas numéricas de Gauss-Hermite [118]. Siguiendo la misma filosofía, la parte de exceso se puede escribir como

$$\begin{aligned}\Psi^{\text{ex}} &= \frac{1}{8} \int_{-d/2}^{d/2} dx q(x) \int_{-d/2}^{d/2} dy q(y) \int_{-d/2}^{d/2} dz q(z) \psi(x, y, z) \\ &= \frac{1}{8} \int_{-\infty}^{\infty} dx g(x) \int_{-\infty}^{\infty} dy g(y) \int_{-\infty}^{\infty} dz g(z) \sum_{\{\pm\}} \psi(x \pm \sigma/2, y \pm \sigma/2, z \pm \sigma/2),\end{aligned}\quad (5.36)$$

donde la última suma se hace sobre todas las posibles combinaciones de signos. Esta vez las cuadraturas numéricas son imprescindibles debido a que la integración es en tres dimensiones.

El próximo paso es minimizar la energía con respecto a  $\alpha$  para determinar el perfil de equilibrio. Después de la minimización se obtiene que la transición fluido-sólido es de segundo orden y ocurre para  $\eta = 0.348$ . Debido a la naturaleza continua de la transición se puede obtener la densidad de transición mediante un análisis de bifurcación estándar. Esto es equivalente a encontrar la menor densidad a la que el factor de estructura diverge para un vector de onda  $\mathbf{k}_c$ . El factor de estructura, a su vez, se expresa a través de la función de correlación directa según

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 - \rho \hat{c}(\mathbf{k})}, \quad (5.37)$$

donde  $\hat{c}(\mathbf{k})$  es la transformada de Fourier de la función de correlación directa, que se obtiene a través de la ecuación (2.70). Si se explota la simetría de la red cúbica simple eligiendo el vector de onda  $\mathbf{k}_c = (k_c, 0, 0)$  (el resultado no cambia si el vector de onda es paralelo al eje  $y$  o  $z$ ) la condición para determinar el punto de bifurcación es

$$1 + 2\eta_c \frac{4 - 3\eta_c + \eta_c^2}{(1 - \eta_c)^3} j_0(k\sigma) + \eta_c^2 \frac{9 - 4\eta_c + \eta_c^2}{(1 - \eta_c)^4} j_0(k\sigma/2)^2 \geq 0 \quad (5.38)$$

(la igualdad se cumple sólo para  $k = k_c$ ). La solución de esta ecuación es  $\eta_c = 0.3143 \dots$  y  $k_c \sigma = 4.8276 \dots$ .

Se nota enseguida la discrepancia entre el valor de  $\eta_c$  obtenido mediante el análisis de bifurcación y el que se obtiene mediante la minimización del funcional con respecto a la densidad. La razón de tal discrepancia se puede inferir si se obtiene el parámetro de red a través de  $k_c$  según  $d_c/\sigma = 2\pi/k_c = 1.3015 \dots$ , por lo que  $\eta_c(d_c/\sigma)^3 = 0.6929 \dots$ , lo que significa que el sólido tiene una alta fracción de vacantes (aproximadamente el

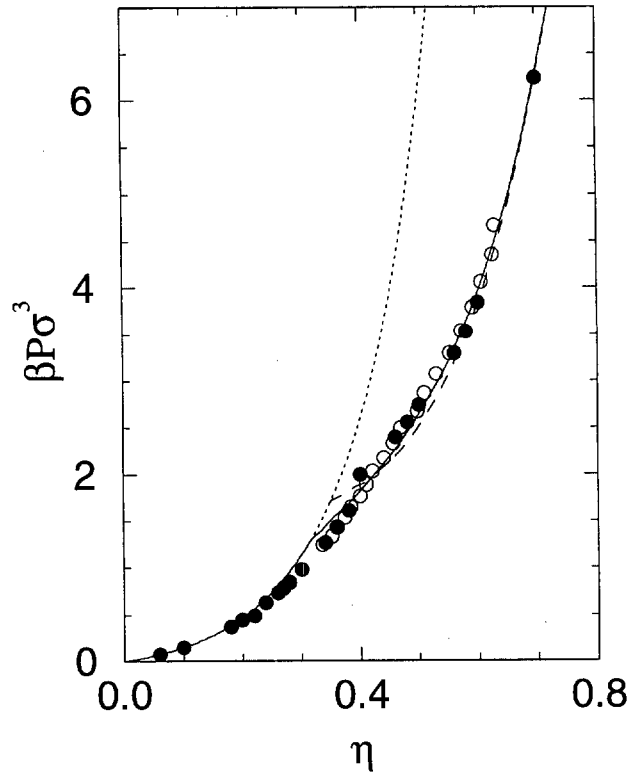


Figura 5.2: Ecuación de estado del fluido de cubos duros paralelos. Las líneas continuas corresponden a la presión de la fase más estable (fluido o sólido) a un valor fijo de  $\eta$ . La línea de puntos corresponde a la rama termodinámica inestable (fluido) después de la transición al sólido. La línea discontinua es la rama termodinámica correspondiente a un sólido sin vacantes (véase el texto). Los círculos negros son los resultados de simulación de la referencia [172], mientras que los blancos corresponden a los de la referencia [58].

31% de los nodos!). Este efecto puede ser tenido en cuenta en el perfil de densidad, simplemente mediante la multiplicación de la parte derecha de la ecuación (5.21) por el factor de ocupación promedio  $\vartheta$  y la subsiguiente minimización del funcional con respecto a este parámetro. En el proceso de cálculo basta con añadir el término  $\ln \vartheta$  a la parte ideal de la energía libre (5.35) y reemplazar  $n_3$  por  $\vartheta n_3$  en la definición de  $\psi$  (ecuación (5.34)). Ahora el periodo viene dado por  $d = \sigma(\vartheta/\eta)^{1/3}$ . Como resultado del proceso de minimización se obtienen el valor de  $\eta_c$  que da el análisis de bifurcación y una fracción de ocupación  $\vartheta \approx 0.694$ , consistente con el valor obtenido anteriormente.

Las ecuaciones de estado del sólido en las dos variantes (con y sin vacantes), que se obtienen a través de la ecuación  $\beta P \sigma^3 = \eta^2 \partial \Psi / \partial \eta$ , se muestran en la figura 5.2, donde se comparan con los resultados de las simulaciones. Vemos que el acuerdo es bastante aceptable, aunque la densidad de transición es menor que la obtenida en las simulaciones, lo cual es debido a que la ecuación de estado que genera la teoría de la partícula escalada sobreestima la presión de la fase fluida.

### 5.3.2 Estabilidad de la mezcla binaria

Las condiciones de estabilidad de una mezcla son dos: la positividad del calor específico a volumen constante ( $c_V$ ) y el carácter definido positivo de la matriz

$$M_{ij} \equiv \beta \frac{\partial^2 f}{\partial \rho_i \partial \rho_j}, \quad (5.39)$$

donde  $f \equiv F/V$ , siendo  $F$  la energía libre de Helmholtz, y  $\rho_i$  es la densidad de la especie  $i$ . La positividad del calor específico se satisface de forma trivial debido a que el modelo de partículas duras es atómico (la dependencia de la energía con la temperatura es la misma que la del gas ideal). La segunda condición es una consecuencia directa de que el estado de equilibrio, aparte de ser un extremo, sea un mínimo de la energía libre.

Teniendo en cuenta (5.25) la matriz  $M$  viene dada por

$$M_{ij} = \beta \frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} = \frac{1}{\rho_i} \delta_{ij} + \sum_{\alpha\gamma} \hat{\omega}_i^{(\gamma)}(\mathbf{0}) \hat{\omega}_j^{(\alpha)}(\mathbf{0}) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_\gamma \partial n_\alpha}, \quad (5.40)$$

y relacionando el último término con la definición de la función de correlación directa obtenemos

$$M_{ij} = \frac{1}{\rho_i} \delta_{ij} - \hat{c}_{ij}(\mathbf{0}). \quad (5.41)$$

Para una mezcla binaria  $M$  es una matriz  $2 \times 2$  con todos sus elementos positivos, por lo que la condición de estabilidad se cumple si  $\det(M) > 0$ . La solución de la ecuación  $\det(M) = 0$ , en caso de que exista, determina la línea espinodal. Una forma alternativa de expresar esta condición es a través de la matriz del factor de estructura, definida como

$$\rho S(\mathbf{k}) \equiv [P^{-1} - \hat{C}(\mathbf{k})]^{-1}, \quad (5.42)$$

donde  $\hat{C}_{ij} \equiv \hat{c}_{ij}$  y  $P_{ij} \equiv \rho_i \delta_{ij}$ . Teniendo en cuenta (5.41) la ecuación  $\det(M) = 0$  no es más que la divergencia del factor de estructura a vector de onda cero (que corresponde al fluido uniforme).

Para hacer el cálculo de  $\det(M)$  es conveniente introducir  $\eta_i \equiv \sigma_i^D \rho_i$ , la fracción de empaquetamiento de la especie  $i$ ;  $\eta \equiv \eta_1 + \eta_2 = \xi_D$ , la fracción de empaquetamiento total del fluido;  $r \equiv \sigma_1/\sigma_2$ , la relación entre las aristas de las dos especies ( $r \geq 1$ ), y  $x \equiv \eta_1/\eta$ , la fracción de empaquetamiento relativa de la especie de volumen mayor. Con la ayuda de estas definiciones e introduciendo  $\mathcal{M} \equiv \rho_1 \rho_2 \det(M)$ , obtenemos

$$\mathcal{M} = \frac{1 + \eta}{(1 - \eta)^3}, \quad (5.43)$$

para  $D = 2$ , y [23]

$$\mathcal{M} = \frac{\eta^2}{(1 - \eta)^4} \left[ 1 + \frac{4}{\eta} + \frac{1}{\eta^2} - \frac{3(r - 1)^2}{r} x(1 - x) \right], \quad (5.44)$$

para  $D = 3$ .

De la ecuación (5.43) se deduce que la mezcla binaria en dimensión  $D = 2$  es estable para cualesquiera valores de  $\eta$ ,  $r$  y  $x$ . Por lo tanto, queda demostrado que los cuadrados duros paralelos no se segregan en dos fluidos de diferente composición. La ecuación (5.44) nos permite determinar la región de estabilidad de la mezcla en 3D como aquella para la cual se cumple

$$1 + \frac{4}{\eta} + \frac{1}{\eta^2} > \frac{3(r-1)^2}{r} x(1-x). \quad (5.45)$$

Como el mínimo de la función  $1 + 4/\eta + 1/\eta^2$ , para  $0 \leq \eta \leq 1$ , es 6 (que se alcanza sólo para  $\eta = 1$ ) y el máximo de  $x(1-x)$ , en el intervalo  $0 \leq x \leq 1$ , es  $1/4$  (que se alcanza cuando  $x = 1/2$ ), la desigualdad (5.45) se cumple para *cualquier*  $\eta$  y  $x$  si se verifica

$$6 > \frac{3(r-1)^2}{r} \frac{1}{4} \iff r^6 - 10r + 1 < 0, \quad (5.46)$$

es decir, siempre y cuando  $r$  esté en el intervalo  $1/r_c < r < r_c$ , donde

$$r_c = 5 + \sqrt{24} \approx 9.98. \quad (5.47)$$

Cuando  $r \geq r_c$  existen valores de  $\eta$  y  $x$  para los cuales la desigualdad (5.45) no se satisface y, por lo tanto, la mezcla será inestable. De (5.45) se deduce fácilmente que estos valores corresponden a la región que está por encima de la curva

$$\frac{1}{\eta} = \sqrt{3} \sqrt{1 + \frac{(r-1)^2}{r} x(1-x)} - 2, \quad (5.48)$$

que define la línea espinodal. La figura 5.3 muestra esta línea para varios valores de  $r$ . La espinodal es simétrica respecto a  $x = 1/2$  (no así la curva de coexistencia, como veremos); esto significa que para una fracción de empaquetamiento fija la estabilidad de la mezcla depende de la fracción de volumen ocupada por cualquiera de las dos especies, independientemente de su tamaño.

La existencia de una línea espinodal en el diagrama de fases densidad-composición significa que si se mantiene la presión constante hay una región en este diagrama en la que hay dos fases fluidas en coexistencia, una de ellas rica en partículas pequeñas y otra en partículas grandes. En la figura 5.3 der. se muestran las espinodales, pero esta vez en el diagrama presión-composición. Para determinar los valores de  $\eta$  y  $x$  de estas fases en coexistencia se deben resolver, para una presión dada, las ecuaciones de equilibrio. Si definimos como  $\eta_s$ ,  $x_s$  ( $\eta_l$ ,  $x_l$ ) los valores correspondientes a las partículas pequeñas (grandes), estas ecuaciones se pueden escribir como

$$P(\eta_s, x_s) = P(\eta_l, x_l) = p, \quad (5.49)$$

$$\mu_1(\eta_s, x_s) = \mu_1(\eta_l, x_l), \quad (5.50)$$

$$\mu_2(\eta_s, x_s) = \mu_2(\eta_l, x_l), \quad (5.51)$$

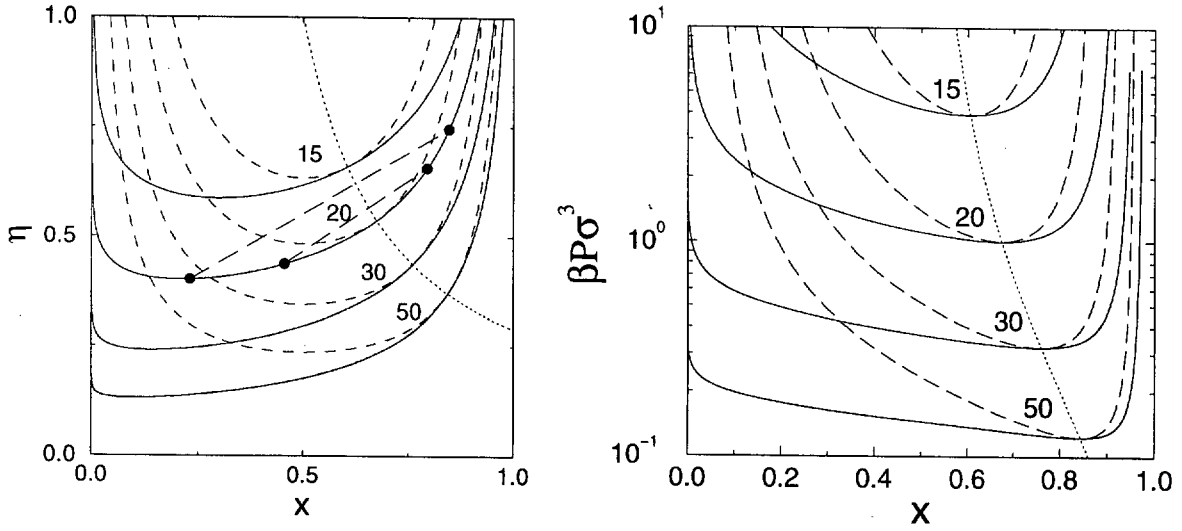


Figura 5.3: Figura izquierda: diagrama de fases densidad-composición de la transición de segregación en una mezcla binaria de cubos duros paralelos;  $\eta$  es la fracción de empaquetamiento total, mientras que  $x \equiv \eta_1/\eta$  es la fracción de volumen ocupada por los cubos grandes. Las líneas de trazos representan las espinodales de la transición para diferentes valores de la razón entre las aristas de las dos especies,  $r$ ; las líneas continuas representan las curvas de coexistencia (que muestran las transiciones reales); la línea de puntos es la curva de puntos críticos de la transición de segregación para valores de  $r < r_c$ ; finalmente, las líneas de trazos largos que unen los círculos negros muestran dos estados de coexistencia entre las fases segregadas. Figura derecha: diagrama de fases presión-composición. Las líneas tienen el mismo significado que la figura izquierda.

siendo  $p$  la presión externa fijada. Estas ecuaciones garantizan la igualdad del potencial químico y la presión de cada especie en cada una de las fases segregadas en coexistencia. Explícitamente,  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  y  $P$  vienen dados por

$$\beta P \sigma_1^3 = y(r^3 - (r^3 - 1)x) + 2y^3(r - (r - 1)x)^3 + 3y^2(r^2 - (r^2 - 1)x)(r - (r - 1)x), \quad (5.52)$$

$$\beta \Delta \mu_1 = \ln(xy) + 3y(r^2 + r - (r^2 + r - 2)x) + 3y^2(r - (r - 1)x)^2 + \beta P \sigma_1^3, \quad (5.53)$$

$$\beta \Delta \mu_2 = \ln[(1 - x)y] + 3y(2 - (2 - r^{-1} - r^{-2})x) + 3y^2(1 - (1 - r^{-1})x)^2 + \beta P \sigma_1^3 r^{-3}, \quad (5.54)$$

donde  $y = \eta/(1 - \eta)$  y  $\beta \Delta \mu_i = \beta \mu_i - \ln(\Lambda_i/\sigma_i)^3$ .

El punto crítico de esta transición se puede obtener como el mínimo de las espinodales en el diagrama presión-composición (véase la figura 5.3 der.). Esta condición permite obtenerlo, para cualquier valor de  $r$ , de las ecuaciones (5.48) y (5.52).

El diagrama de fases de la figura 5.3 izq. muestra algunas peculiaridades que merecen ser destacadas. Una de ellas es que la línea de puntos críticos en el límite  $r \rightarrow \infty$

intersecta al eje  $x = 1$  en un valor de  $\eta$  diferente de cero. Lo que sugiere este resultado es que, a pesar de que en el límite de asimetría infinita la fracción de volumen ocupada por los cubos pequeños tiende a cero, queda una depleción residual entre los cubos grandes (en la sección 5.3.5 veremos por qué, y también veremos cómo esta depleción provoca el colapso de los cubos grandes en una configuración perfectamente empaquetada).

Otra propiedad interesante consiste en la existencia de una cantidad residual de impurezas en las fases segregadas, incluso en el límite de presión infinita. Esto se refleja en el hecho de que las curvas de coexistencia intersectan la línea  $\eta = 1$  en puntos con valores de  $x$  diferentes de 0 (componente puro de cubos pequeños) y 1 (componente puro de cubos grandes), aunque el efecto se nota mucho más en la fase rica en cubos grandes. Finalmente se debe notar la enorme asimetría de las líneas de coexistencia con respecto a  $x = 1/2$ . Esto es fácil de entender si se tiene en cuenta que para que ocurra la segregación la razón entre los volúmenes de los cubos grandes y pequeños debe ser al menos del orden de 1000 (la separación de fases ocurre desde  $r \approx 10$ ), lo cual fuerza una concentración extremadamente baja de impurezas de cubos grandes en la fase rica en cubos pequeños.

### 5.3.3 Solidificación de una mezcla binaria

Las inhomogeneidades espaciales causan, a una cierta densidad, la divergencia del factor de estructura (5.42) para un determinado valor no nulo del vector de onda  $\mathbf{k}$ . Dada una composición de la mezcla  $x$ , la inestabilidad de la fase homogénea se calcula como el menor valor de la fracción de empaquetamiento para el cual el determinante

$$\mathcal{M}(\mathbf{k}) \equiv \det \left( \mathbf{P}^{-1} - \hat{\mathbf{C}}(\mathbf{k}) \right) \quad (5.55)$$

se hace cero para al menos un vector de onda no nulo  $\mathbf{k}$ . Podemos usar el procedimiento descrito en el apéndice B para calcular la función de correlación directa de un sistema de paralelepípedos duros en dimensión  $D$ . En el caso de cuadrados o cubos duros paralelos debemos imponer la condición  $\sigma_i^x = \sigma_i^y$  ó  $\sigma_i^x = \sigma_i^y = \sigma_i^z$  ( $i = 1, 2$ ), respectivamente. Elijiendo los vectores de onda  $\mathbf{k} = (k, 0)$  ó  $\mathbf{k} = (k, 0, 0)$  (utilizando la simetría de la red cuadrada o cúbica simple), obtenemos las funciones de correlación en transformada de Fourier en dos y tres dimensiones

$$\begin{aligned} -\hat{c}_{ij}(k) &= \{2\chi_0^{(2)}\sigma_{ij} + \chi_1^{(2)}\sigma_i\sigma_j\}2\sigma_{ij}j_0(k\sigma_{ij}) \\ &+ \chi_2^{(2)}j_0\left(k\frac{\sigma_i}{2}\right)j_0\left(k\frac{\sigma_j}{2}\right)\sigma_i^2\sigma_j^2 \quad (2D), \end{aligned} \quad (5.56)$$

$$\begin{aligned} -\hat{c}_{ij}(k) &= \{4\chi_0^{(3)}\sigma_{ij}^2 + 4\chi_1^{(3)}\sigma_i\sigma_j\sigma_{ij} + \chi_2^{(3)}\sigma_i^2\sigma_j^2\}2\sigma_{ij}j_0(k\sigma_{ij}) \\ &+ \{4\chi_1^{(3)}\sigma_{ij}^2 + 4\chi_2^{(3)}\sigma_i\sigma_j\sigma_{ij} + \chi_3^{(3)}\sigma_i^2\sigma_j^2\}j_0\left(k\frac{\sigma_i}{2}\right)j_0\left(k\frac{\sigma_j}{2}\right)\sigma_i\sigma_j \quad (3D), \end{aligned} \quad (5.57)$$

donde  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$  y las  $\chi_\alpha^{(D)}$  están dadas por las ecuaciones (2.96)–(2.98) y (2.128)–(2.131).

Los valores de  $\eta$  para los cuales se cumple  $\mathcal{M}(\mathbf{k}) = 0$  para algún  $\mathbf{k}$  están representados en función de  $x$  en las figuras 5.4 izq. (2D) y 5.4 der. (3D), para diferentes valores de  $r$ .



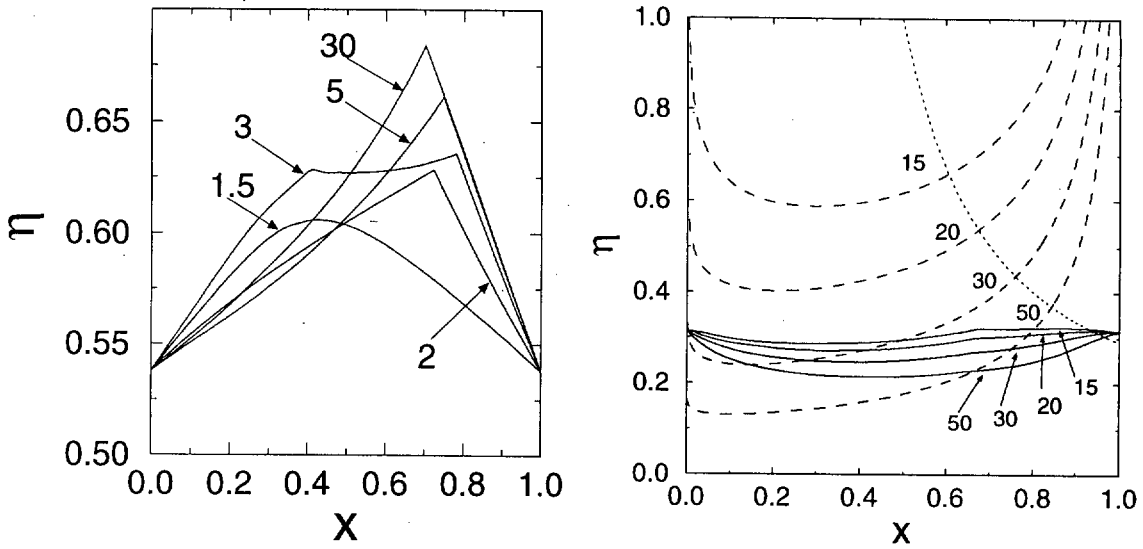


Figura 5.4: Figura izquierda: curvas espinodales de la transición fluido-sólido para un sistema de cuadrados duros con diferentes valores de relación entre aristas  $r$ ;  $\eta$  es la fracción de empaquetamiento total y  $x \equiv \eta_1/\eta$  es la fracción de volumen ocupada por los cubos grandes. Figura derecha: diagrama de fases de la transición de segregación de cubos duros paralelos en las mismas coordenadas  $\eta - x$  de la figura anterior. Las líneas discontinuas representan las curvas de coexistencia entre las fases segregadas para diferentes valores de  $r$ ; las líneas continuas son las espinodales de la transición fluido-sólido para los mismos valores de  $r$ ; finalmente, la línea de puntos es la curva de puntos críticos para  $r > r_c$ .

Para poder discernir si el escenario de las transiciones de segregación en 3D predicho en la sección anterior es el que verdaderamente ocurre debemos determinar si los dos fluidos en que se separa el sistema son estables con respecto a modulaciones espaciales de la densidad. Por ello, en la figura 5.4 der. se han dibujado también estas curvas junto con la línea de puntos críticos. En esta figura se observa que, para un  $r$  dado, el punto crítico siempre está por encima de la espinodal del sólido (en la región inestable); por lo tanto, para cualquier par de fases segregadas en coexistencia, al menos una (la que es rica en cubos grandes) es siempre inestable frente a inhomogeneidades espaciales, o sea, es un sólido. Y lo que es más, para relaciones de tamaños menores que  $r \approx 30$ , ambas fases son inestables con respecto a la solidificación. La conclusión que se saca de todo esto es que la transición de segregación fluido-fluido es siempre metastable con respecto a la transición fluido-sólido o sólido-sólido. No obstante, la coexistencia entre la fase sólida de cubos duros y la fase fluida de cubos pequeños puede cambiar drásticamente la composición de éstas y hacer la transición de segregación fluido-sólido más estable que la solidificación de todo el sistema.

### 5.3.4 Mezcla binaria infinitamente asimétrica: cubos duros adhesivos

Con el objetivo de estudiar el diagrama de fases de una mezcla binaria muy asimétrica consideremos primero el efecto de la interacción entre partículas grandes inducido por las pequeñas (efecto de depleción). Consideremos la colectividad semi-macrocanónica, en la cual el potencial químico de las partículas pequeñas (el solvente) se mantiene constante. Los trabajos experimentales en sistemas coloidales se realizan por lo general bajo esta condición. En este caso el elemento de matriz del factor de estructura (5.42), correspondiente a las correlaciones entre partículas grandes, puede ser considerado como el factor de estructura de un fluido unicomponente constituido por partículas que interaccionan a través de un potencial efectivo inducido por el solvente. Vamos a describir el formalismo adecuado para el estudio de la colectividad semi-macrocanónica.

El potencial termodinámico más apropiado para la colectividad semi-macrocanónica se obtiene a través de una transformación de Legendre de la energía libre de Helmholtz

$$\Upsilon(\mu_2, [\rho_1]) = F[\rho_1, \rho_2] - \mu_2 \int d\mathbf{r} \rho_2(\mathbf{r}), \quad (5.58)$$

$$\mu_2 = \frac{\delta F}{\delta \rho_2(\mathbf{r})} = \beta^{-1} \ln [\mathcal{V}_2 \rho_2(\mathbf{r})] + \frac{\delta F^{\text{ex}}}{\delta \rho_2(\mathbf{r})}, \quad (5.59)$$

donde la ecuación (5.59) expresa el perfil de densidad de equilibrio del solvente para un potencial químico  $\mu_2$  y un perfil de densidad del soluto  $\rho_1(\mathbf{r})$  determinados. Esta ecuación permite eliminar  $\rho_2(\mathbf{r})$  de la ecuación (5.58). El potencial termodinámico  $\Upsilon$  puede ser interpretado como el funcional de energía libre de Helmholtz de un fluido efectivo unicomponente, para el cual  $\mu_2$  es un parámetro externo que permite regular la interacción entre las partículas. Teniendo en mente lo dicho anteriormente, podemos separar la parte ideal y la parte de exceso según

$$\Upsilon(\mu_2, [\rho_1]) = \beta^{-1} \int d\mathbf{r} \rho_1(\mathbf{r}) [\ln \mathcal{V}_1 \rho_1(\mathbf{r}) - 1] + \Upsilon^{\text{ex}}(\mu_2, [\rho_1]), \quad (5.60)$$

donde, comparando con (5.58),

$$\Upsilon^{\text{ex}}(\mu_2, [\rho_1]) \equiv \beta^{-1} \int d\mathbf{r} \rho_2(\mathbf{r}) [\ln \mathcal{V}_2 \rho_2(\mathbf{r}) - 1] + F^{\text{ex}}[\rho_1, \rho_2] - \mu_2 \int d\mathbf{r} \rho_2(\mathbf{r}), \quad (5.61)$$

con la  $\rho_2(\mathbf{r})$  obtenida mediante (5.59). La función de correlación directa del fluido efectivo es

$$c_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\beta \frac{\delta^2 \Upsilon^{\text{ex}}}{\delta \rho_1(\mathbf{r}) \delta \rho_1(\mathbf{r}')}. \quad (5.62)$$

La primera derivada funcional de  $\Upsilon^{\text{ex}}$  se puede escribir como

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Upsilon^{\text{ex}}}{\delta \rho_1(\mathbf{r})} &= \int ds \left\{ \beta^{-1} \ln \mathcal{V}_2 \rho_2(s) + \frac{\delta F^{\text{ex}}}{\delta \rho_2(s)} - \mu_2 \right\} \frac{\delta \rho_2(s)}{\delta \rho_1(\mathbf{r})} + \frac{\delta F^{\text{ex}}}{\delta \rho_1(\mathbf{r})} \\ &= \frac{\delta F^{\text{ex}}}{\delta \rho_1(\mathbf{r})}, \end{aligned} \quad (5.63)$$

donde la última desigualdad es consecuencia de (5.59). El cálculo de la segunda derivada da como resultado

$$c_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c_{11}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d\mathbf{s} A(\mathbf{r}, \mathbf{s}) c_{21}(\mathbf{s}, \mathbf{r}'). \quad (5.64)$$

En su obtención se ha utilizado (5.62), la definición usual de la función de correlación directa entre las especies  $i$  y  $j$   $c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = -\beta \delta^2 F^{\text{ex}} / \delta \rho_i(\mathbf{r}) \delta \rho_j(\mathbf{s})$  y se ha definido  $A(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \equiv \delta \rho_2(\mathbf{s}) / \delta \rho_1(\mathbf{r})$ .

El funcional  $A(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  se puede obtener derivando (5.59) con respecto a  $\rho_1(\mathbf{r})$ , lo que da como resultado

$$\frac{1}{\rho_2(\mathbf{s})} A(\mathbf{r}, \mathbf{s}) - c_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) - \int d\mathbf{t} A(\mathbf{r}, \mathbf{t}) c_{22}(\mathbf{t}, \mathbf{s}) = 0. \quad (5.65)$$

La solución de esta ecuación integral se expresa

$$A(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \int d\mathbf{t} c_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) B(\mathbf{t}, \mathbf{s}), \quad (5.66)$$

siendo  $B(\mathbf{t}, \mathbf{s})$  la solución de la ecuación

$$\int d\mathbf{t} \left\{ \frac{1}{\rho_2(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{t}) - c_{22}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \right\} B(\mathbf{t}, \mathbf{s}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}). \quad (5.67)$$

Sustituyendo (5.66) en (5.64) se obtiene finalmente

$$c_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c_{11}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \iint d\mathbf{t} d\mathbf{s} c_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) B(\mathbf{t}, \mathbf{s}) c_{21}(\mathbf{s}, \mathbf{r}'). \quad (5.68)$$

Esta expresión tiene una validez general para cualquier mezcla binaria de partículas de cualquier tipo. En el caso de un fluido homogéneo, donde los perfiles de densidad son constantes y todas las funciones definidas anteriormente dependen de la diferencia entre sus argumentos (debido a la invariancia traslacional), se obtiene de forma explícita, en transformada de Fourier, la siguiente expresión para  $\hat{B}(\mathbf{k})$  (véase la ecuación (5.67)):

$$\hat{B}(\mathbf{k}) = \frac{\rho_2}{1 - \rho_2 \hat{c}_{22}(\mathbf{k})}. \quad (5.69)$$

Transformando Fourier la ecuación (5.68) y usando (5.69) finalmente obtenemos

$$\hat{c}_{\text{eff}}(\mathbf{k}) = \hat{c}_{11}(\mathbf{k}) + \frac{\rho_2 \hat{c}_{12}(\mathbf{k})^2}{1 - \rho_2 \hat{c}_{22}(\mathbf{k})}. \quad (5.70)$$

El significado de la ecuación (5.70) se clarifica si calculamos el factor de estructura del fluido efectivo

$$\rho_1 S_{\text{eff}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\rho_1^{-1} - \hat{c}_{\text{eff}}(\mathbf{k})} = \frac{\rho_2^{-1} - \hat{c}_{22}(\mathbf{k})}{|\mathbf{P}^{-1} - \hat{\mathbf{C}}(\mathbf{k})|}, \quad (5.71)$$

que resulta ser el elemento (1,1) de la matriz del factor de estructura  $\rho\hat{S}(\mathbf{k})$ , de acuerdo con la definición (5.42). Este fue el punto de partida a partir del cual se definió el fluido efectivo en [51] para una mezcla de esferas duras. Nuestra derivación arroja una nueva interpretación.

Por otro lado, si desarrollamos el segundo término de la ecuación (5.70) en potencias de  $\rho_2$  se obtiene

$$\hat{c}_{\text{eff}}(\mathbf{k}) = \hat{c}_{11}(\mathbf{k}) + \rho_2 \sum_{n=0}^{\infty} \rho_2^n \hat{c}_{12}(\mathbf{k}) [\hat{c}_{22}(\mathbf{k})]^n \hat{c}_{21}(\mathbf{k}), \quad (5.72)$$

donde se puede ver de forma explícita que mientras el primer término en el miembro de la derecha de (5.70) representa la correlación directa entre dos partículas de soluto a través de la interacción directa entre ellas, el segundo término tiene en cuenta las contribuciones indirectas a la correlación debido a la interacción mediada por dos, tres, etc, partículas del solvente. Este es precisamente el mecanismo mediante el cual se induce la depleción.

### 5.3.5 Depleción en una mezcla binaria de cubos duros paralelos

Estimemos primero la atracción efectiva entre las partículas grandes que se induce por la interacción con el solvente (las partículas pequeñas). La forma más simple de hacerlo es mediante el cálculo del trabajo que hay que hacer en contra del sistema para separar dos partículas grandes a una distancia mayor que el diámetro de una pequeña. Este trabajo viene dado simplemente por  $P\Delta V$ , siendo  $P$  la presión del fluido y  $\Delta V$  la pérdida de volumen libre para las partículas pequeñas debido a la desaparición del solapamiento entre los volúmenes de exclusión de las partículas grandes. En la figura 5.5 la región de solapamiento se ha sombreado.

Cuando las partículas son esferas duras  $\Delta V = (3v_0/2)\epsilon^2 + O(\epsilon^3)$ , siendo  $v_0$  el volumen de la esfera grande y  $\epsilon$  la razón entre los diámetros de la esfera pequeña y la grande. En el límite de baja densidad de las partículas pequeñas ( $P \sim k_B T \rho_2$ ) este trabajo se puede estimar como  $\sim (3/2)k_B T \eta_2 / \epsilon$ . En el caso en que las partículas sean cubos paralelos  $\Delta V = v_0 \epsilon + O(\epsilon^2)$ , siendo  $v_0$  el volumen del cubo grande y  $\epsilon$  la relación entre las aristas de los cubos pequeños y grandes. Otra vez, en el límite de baja densidad de cubos pequeños el trabajo es  $\sim k_B T \eta_2 / \epsilon^2$ .

Concluyendo: la depleción inducida en un sistema de cubos duros paralelos es mucho más fuerte que la de esferas duras. Se ha demostrado que una mezcla binaria de esferas duras en el límite de asimetría infinita ( $\epsilon \rightarrow 0$ ) se convierte en un sistema de esferas adhesivas [51], siempre y cuando  $\eta_2$  se mantenga constante. De acuerdo con la estimación hecha anteriormente, para obtener el límite análogo en cubos duros se debe escalar la fracción de empaquetamiento de los cubos pequeños según  $\eta_2 = \epsilon \xi$ , siendo  $\xi$  una constante.

A partir de ahora asumiremos este escalamiento de  $\eta_2$  y tomaremos el límite  $\epsilon \rightarrow 0$  en la ecuación (5.70). Esto nos lleva a determinar  $c_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  como

$$c_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = c_{\text{PHC}}(\mathbf{r}) + c_{\text{ad}}(\mathbf{r}), \quad (5.73)$$

$$c_{\text{ad}}(\mathbf{r}) = \frac{\xi}{2(1-\eta)^2} \{ \delta_S(\mathbf{r}) + yS(\mathbf{r}) + 6y^2V(\mathbf{r}) \}, \quad (5.74)$$

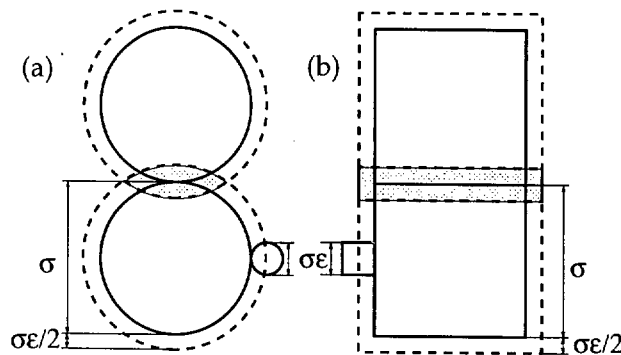


Figura 5.5: Incremento del volumen total,  $\Delta V$ , accesible a las partículas pequeñas cuando dos partículas grandes se tocan entre sí (la región sombreada). Si  $v_0$  simboliza el volumen de las partículas grandes  $\Delta V$  es (a)  $v_0\epsilon^2(3/2 + \epsilon)$  para esferas duras y (b)  $v_0\epsilon(1 + \epsilon)^2$  para cubos duros paralelos.

donde  $y \equiv \eta_1/(1 - \eta_1)$ ,  $c_{\text{PHC}}(\mathbf{r})$  es la función de correlación directa del fluido unicomponente de cubos duros y

$$\delta_S(\mathbf{r}) = A(x, y, z) + A(y, z, x) + A(z, x, y), \quad (5.75)$$

$$A(u, v, w) \equiv \delta(\sigma_1 - |u|)L(v)L(w), \quad (5.76)$$

$$L(u) \equiv (\sigma_1 - |u|)\Theta(\sigma_1 - |u|), \quad (5.77)$$

siendo  $\Theta(t)$  la función escalón. La ecuación (5.75) representa una función delta cuando dos cubos grandes están en contacto, multiplicada por el área de contacto de éstos. Las funciones  $S(\mathbf{r})$  y  $V(\mathbf{r})$  son el área y el volumen de solapamiento, respectivamente, que aparecen en la definición de la función de correlación directa del fluido unicomponente (ecuación (2.70)). En el límite de densidad cero  $c_{\text{eff}}$  se convierte en

$$c_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \sim f(\mathbf{r}) + \xi\delta_S(\mathbf{r}), \quad (5.78)$$

siendo  $f(\mathbf{r})$  la función de Mayer de los cubos grandes. De este resultado se concluye que, al igual que en las esferas duras en el límite de asimetría infinita, el efecto de depleción induce un potencial de par adhesivo (en este caso de amplitud  $\xi$ ). Nos referiremos al fluido efectivo resultante como fluido de cubos duros adhesivos.

### 5.3.6 Funcional de la densidad de energía libre para un fluido de cubos duros adhesivos

Tomaremos ahora el mismo límite  $\epsilon \rightarrow 0$  en el funcional (5.58) para obtener el funcional de energía libre de Helmholtz de un fluido de cubos duros adhesivos. En este límite demostraremos que  $\Upsilon$  es la suma de un término divergente constante, absolutamente irrelevante para el comportamiento de fases, más un funcional finito de la densidad de

las partículas grandes, que puede interpretarse como el funcional de energía libre de Helmholtz del fluido efectivo.

Comenzaremos por aplicar el formalismo de la TMF para el conjunto semi-macrocanónico. Es conveniente, para ello introducir dos densidades adimensionadas,  $\eta(\mathbf{r}) \equiv \sigma_1^3 \rho_1(\mathbf{r})$  y  $\xi(\mathbf{r}) \equiv \sigma_1^3 \epsilon^2 \rho_2(\mathbf{r})$ . No hay confusión posible entre la función  $\eta(\mathbf{r})$  y la fracción de empaquetamiento local ( $n_3(\mathbf{r})$  en notación de la TMF), ya que en el límite  $\epsilon \rightarrow 0$  ambas coinciden. Por simplicidad fijaremos la unidad de longitud del sistema mediante la elección  $\sigma_1 = 1$ . La forma del funcional (5.58) según la TMF es

$$\beta\Upsilon = \beta\bar{F}^{\text{id}} + \int d\mathbf{r} \Phi(\mathbf{r}) + \epsilon^{-2} \int d\mathbf{r} \xi(\mathbf{r}) (\ln[\mathcal{V}_2 \epsilon^{-2} \xi(\mathbf{r})] - 1 - \beta\mu_2), \quad (5.79)$$

$$\beta\bar{F}^{\text{id}} = \int d\mathbf{r} \eta(\mathbf{r}) (\ln[\mathcal{V}_1 \eta(\mathbf{r})] - 1). \quad (5.80)$$

La ecuación (5.80) es la parte ideal de la energía libre de Helmholtz del fluido efectivo, y  $\Phi(\mathbf{r})$  viene dada por (5.26), donde según la nueva notación  $n_\alpha = \eta * \omega_1^{(\alpha)} + \epsilon^{-2} \xi * \omega_2^{(\alpha)}$ .  $\xi(\mathbf{r})$  es una variable dependiente que puede ser eliminada en términos de  $\eta(\mathbf{r})$  y  $\mu_2$  a través de la ecuación (5.59), que se puede expresar de la forma

$$\ln \xi(\mathbf{r}) = \ln z - \sum_\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha} * \omega^{(\alpha)}(\mathbf{r}), \quad (5.81)$$

donde se ha definido el coeficiente de fugacidad renormalizado  $z \equiv \epsilon^2 \exp(\beta\mu_2^{\text{ex}})$ , siendo  $\mu_2^{\text{ex}} \equiv \mu_2 - \beta^{-1} \ln \mathcal{V}_2$ . Para que la variable  $\xi(\mathbf{r})$  tenga un desarrollo en potencias de  $\epsilon$  bien definido debemos asumir  $z = O(1)$ . Antes de hacer el desarrollo en  $\epsilon$  del funcional determinaremos las contribuciones a éste provenientes de las convoluciones de la densidad de partículas pequeñas con los pesos  $\omega_2^{(\alpha)}$ . Sea  $f(u)$  una función arbitraria de la variable  $u$ ; entonces se cumple

$$f * \theta_2^u = \int_{u-\epsilon/2}^{u+\epsilon/2} f(t) dt = \epsilon f(u) + O(\epsilon^3), \quad (5.82)$$

$$f * \delta_2^u = \frac{1}{2} [f(u + \epsilon/2) + f(u - \epsilon/2)] = f(u) + \frac{\epsilon^2}{8} f''(u) + O(\epsilon^4), \quad (5.83)$$

siendo  $\theta_2^u = \Theta(\epsilon/2 - |u|)$  y  $\delta_2^u = (1/2)\delta(\epsilon/2 - |u|)$ . De acuerdo con esto, si  $f(\mathbf{r})$  es una función arbitraria de la variable  $\mathbf{r}$ , de las definiciones de los pesos (2.103)–(2.106) y los desarrollos anteriores se obtiene

$$f * \omega_2^{(0)} = f + (\epsilon^2/8) \nabla^2 f + O(\epsilon^4), \quad (5.84)$$

$$f * \omega_2^{(\alpha)} = \epsilon^\alpha f + O(\epsilon^{\alpha+2}), \quad (5.85)$$

para  $\alpha = 3$  o cualquier componente de  $\alpha = 2$  y 1. Suponiendo  $\xi = \xi_0 + \xi_1 \epsilon + \xi_2 \epsilon^2 + O(\epsilon^3)$ ,

las densidades promediadas  $n_\alpha$  tendrán los siguientes desarrollos en potencias de  $\epsilon$ :

$$n_0 = \xi_0 \epsilon^{-2} + \xi_1 \epsilon^{-1} + \left\{ \bar{n}_0 + \xi_2 + \frac{1}{8} \nabla^2 \xi_0 \right\} + O(\epsilon), \quad (5.86)$$

$$\mathbf{n}_1 = \xi_0 \mathbf{u} \epsilon^{-1} + \{ \xi_1 \mathbf{u} + \bar{\mathbf{n}}_1 \} + O(\epsilon), \quad (5.87)$$

$$\mathbf{n}_2 = \{ \xi_0 \mathbf{u} + \bar{\mathbf{n}}_2 \} + \xi_1 \mathbf{u} \epsilon + O(\epsilon^2), \quad (5.88)$$

$$n_3 = \bar{n}_3 + \epsilon \xi_0 + \epsilon^2 \xi_1 + \epsilon^3 \xi_2 + O(\epsilon^4), \quad (5.89)$$

donde  $\mathbf{u} \equiv (1, 1, 1)$  y  $\bar{n}_\alpha \equiv \eta * \omega_1^{(\alpha)}$ . De las ecuaciones (5.84)–(5.89) se obtiene

$$\begin{aligned} \sum_\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial n_\alpha} * \omega_2^{(\alpha)} &= -\ln(1 - \bar{n}_3) + \frac{8\xi_0 + \bar{n}_2}{1 - \bar{n}_3} \epsilon + \left\{ \frac{1}{8} \nabla \cdot \left( \frac{\nabla \bar{n}_3}{1 - \bar{n}_3} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{\bar{n}_2^2 - \bar{\mathbf{n}}_2 \cdot \bar{\mathbf{n}}_2}{(1 - \bar{n}_3)^2} + \frac{8\xi_1 + \bar{n}_1}{1 - \bar{n}_3} + \frac{(27/2)\xi_0^2 + 4\xi_0 \bar{n}_2}{(1 - \bar{n}_3)^2} \right\} \epsilon^2 + O(\epsilon^3). \end{aligned} \quad (5.90)$$

Teniendo en cuenta que  $\ln \xi = \ln \xi_0 + \frac{\xi_1}{\xi_0} \epsilon + \left\{ \frac{\xi_2}{\xi_0} - \frac{\xi_1^2}{2\xi_0^2} \right\} \epsilon^2 + O(\epsilon^3)$ , la ecuación (5.81) implica

$$\xi_0 = z(1 - \bar{n}_3), \quad (5.91)$$

$$\xi_1 = -z\bar{n}_2 - 8z^2(1 - \bar{n}_3), \quad (5.92)$$

$$\xi_2 = -\frac{z}{8} \nabla^2 \bar{n}_3 - z\bar{n}_1 + 12z^2\bar{n}_2 + \frac{37}{2} z^3(1 - \bar{n}_3) - \Phi^{\text{ad}}, \quad (5.93)$$

donde se ha introducido la notación

$$\Phi^{\text{ad}} \equiv \frac{z}{8} \frac{|\nabla \bar{n}_3|^2 - 4\bar{\mathbf{n}}_2 \cdot \bar{\mathbf{n}}_2}{1 - \bar{n}_3}. \quad (5.94)$$

Una vez eliminada  $\xi$  en términos de  $\eta$  y  $z$  podemos proceder a desarrollar  $\Upsilon$ ; pero antes reescribiremos la parte de exceso que aparece en la ecuación (5.79) como

$$\beta \Upsilon^{\text{ex}} = \epsilon^{-2} \int \xi \left[ \ln \left( \frac{\xi}{z(1 - \bar{n}_3)} \right) - 1 \right] + \int \left\{ \Phi + \epsilon^{-2} \xi \ln(1 - \bar{n}_3) \right\}. \quad (5.95)$$

Usando las ecuaciones (5.86)–(5.89) y (5.91)–(5.93) y definiendo  $\bar{\Phi}$  como en (5.26) con las  $n_\alpha$  reemplazadas por  $\bar{n}_\alpha$  (o sea, el funcional de energía libre de exceso del fluido unicomponente de cubos duros paralelos) obtenemos

$$\begin{aligned} \Phi + \epsilon^{-2} \xi \ln(1 - \bar{n}_3) &= \left\{ z\bar{n}_2 + 4z^2(1 - \bar{n}_3) \right\} \epsilon^{-1} + \left\{ \frac{z}{8} \nabla \cdot [\ln(1 - \bar{n}_3) \nabla \bar{n}_3] \right. \\ &\quad \left. + z\bar{n}_1 - 14z^2\bar{n}_2 - \frac{119}{2} z^3(1 - \bar{n}_3) - \frac{z}{2} \frac{\bar{n}_2^2}{1 - \bar{n}_3} + \bar{\Phi} + \Phi^{\text{ad}} \right\} \\ &\quad + O(\epsilon), \end{aligned} \quad (5.96)$$

$$\begin{aligned} \xi \ln \left( \frac{\xi}{z(1 - \bar{n}_3)} \right) - \xi &= -z(1 - \bar{n}_3) + \left\{ 8z^2\bar{n}_2 + 32z^3(1 - \bar{n}_3) + \frac{z}{2} \frac{\bar{n}_2^2}{1 - \bar{n}_3} \right\} \epsilon^2 \\ &\quad + O(\epsilon^3). \end{aligned} \quad (5.97)$$

Sustituyendo ambas ecuaciones en (5.95) y teniendo en cuenta que  $\int \nabla \cdot [\ln(1-\bar{n}_3) \nabla \bar{n}_3] = 0$ , la cual se cumple si la densidad es constante en las fronteras o si es una función periódica, se obtiene finalmente

$$\Upsilon = -\Pi_0(\epsilon)V + \mu_0(\epsilon)N + \bar{F} + F^{\text{ad}} + O(\epsilon), \quad (5.98)$$

donde  $\bar{F}$  es el funcional TMF de energía libre del fluido de cubos grandes,  $V$  y  $N$  son el volumen y el número de cubos respectivamente,  $F^{\text{ad}} = \int \Phi^{\text{ad}}$  es el nuevo término adhesivo y  $\Pi_0$  y  $\mu_0$  vienen dados por

$$\beta\Pi_0(\epsilon) = z\epsilon^{-2} - 4z^2\epsilon^{-1} + \frac{55}{2}z^3 + O(\epsilon), \quad (5.99)$$

$$\beta\mu_0(\epsilon) = z\epsilon^{-2} + \{3z - 4z^2\}\epsilon^{-1} + \left\{\frac{55}{2}z^3 - 18z^2 + 3\right\} + O(\epsilon). \quad (5.100)$$

El término  $-\Pi_0(\epsilon)V + \mu_0(\epsilon)N$  diverge cuando  $\epsilon \rightarrow 0$ . Este término, que tiene en cuenta la contribución a la energía libre de los cubos pequeños, diverge porque la densidad de éstos diverge en este límite. No obstante es irrelevante para el comportamiento de fases del fluido efectivo debido a que añade una magnitud constante  $\Pi_0$  a la presión y otra  $\mu_0$  al potencial químico (estos términos son independientes de la densidad) que se cancelan al introducirlos en las ecuaciones de equilibrio que determinan la coexistencia de fases. De acuerdo con esto, el funcional de energía libre del fluido efectivo unicomponente de cubos duros adhesivos es

$$F_{\text{PAHC}}([\rho]; z) = F_{\text{PHC}}[\rho] + F^{\text{ad}}([\rho]; z). \quad (5.101)$$

Como un test de consistencia se puede demostrar (usando la ecuación (5.91)) que se cumple  $c^{\text{ad}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\beta\delta^2 F^{\text{ad}}/\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')$ , siendo  $c^{\text{ad}}(\mathbf{r})$  la función de correlación directa definida en (5.74).

### 5.3.7 Cuadrados (2D) y segmentos (1D) adhesivos

La fracción de empaquetamiento de los cuadrados pequeños en una mezcla binaria de cuadrados duros paralelos es  $\eta_2 = \rho_2\sigma_1^2\epsilon^2$ . Por otro lado la diferencia de volúmenes entre una configuración de dos cuadrados cuyas zonas de depleción no solapan y otra para la cual el solapamiento es máximo es  $\Delta V = v_0\epsilon(1 + \epsilon)$ . El trabajo que hay que realizar contra el sistema para que partiendo de la última configuración se llegue a la primera es (en el límite de baja densidad)  $P\Delta V \sim k_B T \rho_2 v_0 \epsilon = k_B T \eta_2 / \epsilon$ . Como se observa es del mismo orden en  $\epsilon$  que el correspondiente al sistema de esferas duras. Es por ello que esta vez  $\eta_2$  es de orden unidad en el límite  $\epsilon \rightarrow 0$ . En 1D se obtiene que el trabajo que hay que realizar es de orden unidad en el mismo límite. Es por ello que en esta dimensión la depleción no es suficiente para forzar la separación de segmentos duros, como veremos más adelante. Teniendo en cuenta el adecuado escalamiento de las densidades en 2D y 1D ( $\rho_2 \sim \epsilon^{-2}$  y  $\rho_2 \sim \epsilon^{-1}$  respectivamente) y llevando a cabo el mismo procedimiento realizado para la mezcla infinitamente asimétrica de cubos duros paralelos se obtiene que las energías libres de Helmholtz del fluido efectivo también



tienen dos contribuciones, una correspondiente al fluido de partículas grandes y la otra que incluye las interacciones con el solvente, también de carácter adhesivo (véase la ecuación (5.101)). Las correspondientes expresiones para esta última son

$$\Phi_{2D}^{ad} = -\frac{z^2}{2(1+2z)} \frac{(\bar{n}_{1x} - \bar{n}_{1y})^2}{1 - \bar{n}_2} - \frac{z}{2(1+2z)} \frac{\bar{\mathbf{n}}_1 \cdot \bar{\mathbf{n}}_1}{1 - \bar{n}_2} + \frac{z}{8(1+z)} \frac{(\nabla \bar{n}_2)^2}{1 - \bar{n}_2}, \quad (5.102)$$

$$\Phi_{1D}^{ad} = \epsilon \left\{ -\frac{z(z^2 - 2z - 1)}{2(1+z)^3} \frac{\bar{n}_0^2}{1 - \bar{n}_1} + \frac{z}{8(1+z)} \frac{(\nabla \bar{n}_1)^2}{1 - \bar{n}_1} \right\}, \quad (5.103)$$

donde las barras sobre las  $n_\alpha$  indican como antes que las densidades promediadas son las correspondientes a las partículas grandes. En el límite estricto  $\epsilon \rightarrow 0$  la densidad de energía  $\Phi_{1D}^{ad}$  se anula, o sea que una mezcla binaria de segmentos duros infinitamente asimétrica es equivalente al fluido unicomponente. Esta es la confirmación de que el efecto de depleción no afecta la interacción entre los segmentos grandes en este límite. En 2D, sin embargo, queda una energía residual correspondiente a la depleción entre los cuadrados generada por la interacción con el solvente, y es de esperar una fenomenología similar a la de los cubos duros en 3D.

### 5.3.8 Diagrama de fases de una mezcla binaria infinitamente asimétrica

Si tomamos el límite del fluido uniforme en la energía de un sistema de cubos y cuadrados adhesivos, teniendo en cuenta las ecuaciones (5.26), (5.94), (5.101) y (5.102) y que la densidad de energía del fluido unicomponente de cuadrados duros es

$$\Phi(\mathbf{r}) = -n_0 \ln(1 - n_2) + \frac{n_{1x}n_{1y}}{1 - n_2}, \quad (5.104)$$

obtenemos las energías libres por unidad de volumen

$$\beta f = \eta \left\{ \ln \mathcal{V}_1 - 1 + \ln y + 3(1 - z/2)y + y^2 \right\} \quad (3D), \quad (5.105)$$

$$\beta f = \eta \left\{ \ln \mathcal{V}_1 - 1 + \ln y + \frac{1+z}{1+2z}y \right\} \quad (2D). \quad (5.106)$$

Las presiones,  $P = -\partial F/\partial V = y^2 \partial(f/\eta)/\partial y$ , son

$$\beta P = y + 3(1 - z/2)y^2 + 2y^3 \quad (3D), \quad (5.107)$$

$$\beta P = y + \frac{1+z}{1+2z}y^2 \quad (2D). \quad (5.108)$$

La ecuación (5.108) no tiene un "loop" de van der Waals, como era de esperar, ya que hemos visto en la sección (5.3.2) que una mezcla binaria de cuadrados duros no tiene transición de segregación para ninguna relación de aristas. Sin embargo la ecuación (5.107) sí lo tiene. El punto crítico de éste se puede encontrar a través de la solución de las ecuaciones  $\partial P/\partial \eta = 0$  y  $\partial^2 P/\partial \eta^2 = 0$  [16], o sea

$$1 + 6(1 - z_c/2)y_c + 6y_c^2 = 0, \quad (5.109)$$

$$1 - z_c/2 + 2y_c = 0, \quad (5.110)$$

cuya solución es  $z_c = 2(1 + \sqrt{2/3}) \approx 3.63$  e  $y_c = 1/\sqrt{6}$ , o sea  $\eta_c = 1/(1 + \sqrt{6}) \approx 0.29$ . La ecuación de la curva espinodal ( $\partial P/\partial \eta = 0$ ) de la transición “vapor-líquido” es

$$z = \frac{1 + 4\eta + \eta^2}{3\eta(1 - \eta)}, \quad (5.111)$$

la cual está dibujada en la figura 5.6. Hay que resaltar que esta curva espinodal se puede obtener también a través de la ecuación (5.44) tomando el límite  $r \rightarrow \infty$ ,  $x \rightarrow 1$ , bajo la restricción  $r\eta(1 - x) = \xi \rightarrow z(1 - \eta)$  (este límite se deduce de (5.91)). Por ello no resulta sorprendente que la línea de puntos críticos de la figura 5.3 tenga como límite  $\eta_c$  cuando  $x \rightarrow 1$ . Esto esclarece la doble interpretación que se le puede dar a esta transición: la correspondiente a una transición vapor-líquido de un sistema de cubos duros adhesivos (con  $z^{-1}$  haciendo el papel de temperatura), o la de una transición de segregación en una mezcla binaria infinitamente asimétrica.

Analicemos ahora la transición al sólido en 3D (el caso 2D no lo hemos estudiado en detalle, aunque esperamos que los resultados sean similares). La solidificación del sistema de cubos adhesivos en una red cúbica simple corresponde otra vez a una transición de segundo orden. Por tanto la línea de transición se puede determinar por el mismo procedimiento descrito en 5.3.1, o sea, a través de la divergencia del factor de estructura (ecuación (5.37)), usando como función de correlación directa la correspondiente al fluido efectivo (ecuación (5.73)). El resultado se muestra en la figura 5.6. Al igual que ocurre en la mezcla binaria con relación de aristas finita, la línea de la transición al sólido cruza a la curva espinodal de la transición fluido-fluido a una fracción de empaquetamiento menor que  $\eta_c$ ; en otras palabras, la transición fluido-fluido es metastable.

Pero esta vez podemos estudiar la coexistencia fluido-sólido debido a que el perfil de densidad del solvente está ausente en la descripción de una mezcla infinitamente asimétrica. Para hacerlo debemos parametrizar la densidad de los cubos grandes como se hizo en (5.21)–(5.22), incluyendo el prefactor  $\vartheta$  para tener en cuenta la densidad de vacantes. Recalcamos que el periodo de la red está relacionado con la fracción de ocupación a través de la relación  $d = (\vartheta/\eta)^{1/3}$ . La contribución del gas ideal a la energía libre de Helmholtz por partícula,  $\Psi$ , otra vez viene dada por (5.35) (añadiendo, por supuesto, el término  $\ln \vartheta$  proveniente de la existencia de vacantes), y la parte de exceso correspondiente a la interacción de volumen excluido viene dada por (5.37) (con  $n_3(\mathbf{r}) = \vartheta p(x)p(y)p(z)$ ). Desarrollaremos ahora el término adhesivo. Con este propósito se debe tener en cuenta que

$$p'(u)^2 - q(u)^2 = -4 \sum_{n,m=-\infty}^{\infty} g(u - nd + 1/2)g(u - md - 1/2), \quad (5.112)$$

por lo que la contribución adhesiva a la energía libre puede ser escrita como

$$\begin{aligned} \Psi^{\text{ad}} &= -\frac{3}{2}\vartheta z \sum_{n,m=-\infty}^{\infty} \int_{-d/2}^{d/2} dx g(x - nd + 1/2)g(x - md - 1/2)U(x) \\ &= -\frac{3}{2}\vartheta z \int_{-\infty}^{\infty} dx g(x) \left[ \sum_{n=-\infty}^{\infty} g(x - nd + 1) \right] U(x + 1/2), \end{aligned} \quad (5.113)$$

donde  $U(x)$  se define como

$$U(x) \equiv \int_{-d/2}^{d/2} dy \int_{-d/2}^{d/2} dz \frac{p(y)^2 p(z)^2}{1 - \vartheta p(x)p(y)p(z)}, \quad (5.114)$$

que es una función periódica con periodo  $d$  (para llegar a la ecuación (5.113) se ha hecho uso de la periodicidad). Es conveniente reescribir (5.114), integrando por partes, como

$$U(x) = \int_{-d/2}^{d/2} dy p'(y) \int_{-d/2}^{d/2} dz p'(z) V(x, y, z), \quad (5.115)$$

$$V(\mathbf{r}) \equiv T(y)p(y)T(z)p(z) \frac{4 - 3n_3(\mathbf{r}) + 3n_3(\mathbf{r})^2}{1 - n_3(\mathbf{r})}, \quad (5.116)$$

donde  $T(u) = u$  si  $u \in (-d/2, d/2)$  (el intervalo relevante en (5.115)) y  $T(u+d) = T(u)$ . La función  $V(x, y, z)$  es, por tanto, periódica en sus tres argumentos, con el mismo periodo  $d$ . Entonces la ecuación (5.115) se puede escribir como

$$U(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dy g(y) \int_{-\infty}^{\infty} dz g(z) \left[ V(x, y + 1/2, z + 1/2) - 2V(x, y + 1/2, z - 1/2) + V(x, y - 1/2, z - 1/2) \right], \quad (5.117)$$

por lo que finalmente se obtiene

$$\begin{aligned} \Psi^{\text{ad}} &= -\frac{3}{2} \vartheta z \int_{-\infty}^{\infty} dx g(x) \int_{-\infty}^{\infty} dy g(y) \int_{-\infty}^{\infty} dz g(z) \left[ \sum_{n=-\infty}^{\infty} g(x - nd + 1) \right] \\ &\times \left[ V(x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2) - 2V(x + 1/2, y + 1/2, z - 1/2) \right. \\ &\left. + V(x + 1/2, y - 1/2, z - 1/2) \right], \end{aligned} \quad (5.118)$$

que tiene la forma adecuada para utilizar cuadraturas de Gauss-Hermite.

Para poder entender el efecto de la contribución adhesiva (5.113) estudiemos su comportamiento asintótico cuando  $\alpha \rightarrow \infty$  y  $d \rightarrow 1^+$  (o, lo que es lo mismo,  $\vartheta \rightarrow \eta^+$ ), el límite que representa al sólido en la configuración de máximo empaquetamiento. De la definición (5.28) se obtiene que  $p(u) \sim 1$  en este límite, por lo que  $U(x) \sim 1/(1 - \eta)$ . Por otro lado  $g(u)$  es una función muy picada alrededor de  $u = 0$ , así que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx g(x) \sum_{n=-\infty}^{\infty} g(x - nd + 1) \sim g(0) = \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (5.119)$$

por lo que se obtiene

$$\Psi^{\text{ad}} \sim -\frac{3}{2} z \frac{\eta}{1 - \eta} \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \rightarrow -\infty. \quad (5.120)$$

En este límite, además, se cumple  $\Psi^{\text{ex}} = O(1)$ , mientras que  $\Psi^{\text{id}} \sim 3 \ln g(0) \sim (3/2) \ln \alpha$ . Concluyendo: la energía libre de Helmholtz por partícula del fluido efectivo decrece monótonamente a medida que el sistema se aproxima al límite de máximo empaquetamiento, independientemente de los valores de la densidad del fluido o la fugacidad del solvente. Esto significa que el sistema siempre colapsa; o sea, las fases de equilibrio las constituyen un sólido empaquetado de forma máxima y un vapor infinitamente diluido. Este diagrama de fases singular no es exclusivo del sistema de cubos adhesivos. Para el sistema de esferas adhesivas el diagrama de fases adhesividad-fracción de empaquetamiento ( $z$  en nuestro modelo juega el mismo papel que la adhesividad) ha sido estudiado recientemente mediante simulaciones de un fluido de esferas duras interaccionando entre sí a través de un potencial atractivo constituido por un pozo cuadrado muy estrecho y profundo [10]. Estas simulaciones demuestran que las únicas fases estables de este sistema son un sólido perfectamente empaquetado y un vapor infinitamente diluido. La razón de esta patología fue aclarada algunos años atrás por Stell [149], quien demostró que la función de partición de un sistema de esferas duras adhesivas diverge si el número de partículas es  $N \geq 12$  (que es el número de coordinación de la red fcc).

Independientemente de este comportamiento hemos visto que la energía libre por partícula como función de  $\alpha$  y  $\vartheta$  tiene un mínimo local para cualquier valor de  $z$  en un rango determinado de densidades, que es cada vez más amplio cuanto menor es  $z$ . Estos mínimos locales corresponden a fases metastables. Para un  $z$  dado, el valor máximo de la fracción de empaquetamiento para el cual este mínimo local existe se puede determinar como aquél para el que diverge la compresibilidad del sólido. En función de  $z$  estos puntos determinan una curva, que aparece dibujada en la figura 5.6. La figura muestra además las fases metastables. Se puede observar que la región de metastabilidad se amplía a medida que  $z$  disminuye. Para valores de  $z$  muy bajos estas fases metastables están separadas de la fase colapsada por una barrera de energía libre enorme, por lo que el sistema tarda mucho en sobrepasarla para caer en el mínimo absoluto (el sólido máximamente empaquetado). De hecho, si el sistema se prepara en una de las regiones metastables del diagrama de fases con  $z$  pequeña, mostrará durante mucho tiempo una pseudocoexistencia entre dos fases sólidas (un sólido expandido y otro perfectamente empaquetado. Esta situación recuerda la transición isoestructural sólido-sólido encontrada en fluidos coloidales cuyas partículas interaccionan a través de potenciales muy profundos y estrechos [10, 163], y que ha sido descrita en la sección 5.2. Para  $z$  mayores se puede observar la misma pseudocoexistencia, pero entre un fluido diluido y un sólido perfectamente empaquetado.

Es interesante comparar el diagrama de fases antes obtenido para un sistema de cubos adhesivos con lo que se ha predicho a través de la teoría del funcional de la densidad en la aproximación del líquido efectivo para un sistema de esferas duras adhesivas [162]. Las fases fluida y sólida también aparecen como mínimos locales de la energía libre por partícula en función de la anchura de las gaussianas  $\alpha$ ; no obstante, por encima de cierta densidad la energía libre se convierte en una función cóncava. Este comportamiento se interpretó en [162] como una transición de percolación. Teniendo en cuenta lo que hemos encontrado en el sistema de cubos adhesivos esta transición es la equivalente a la curva de inestabilidad de la figura 5.6. El fluido de esferas duras también colapsa a un sólido

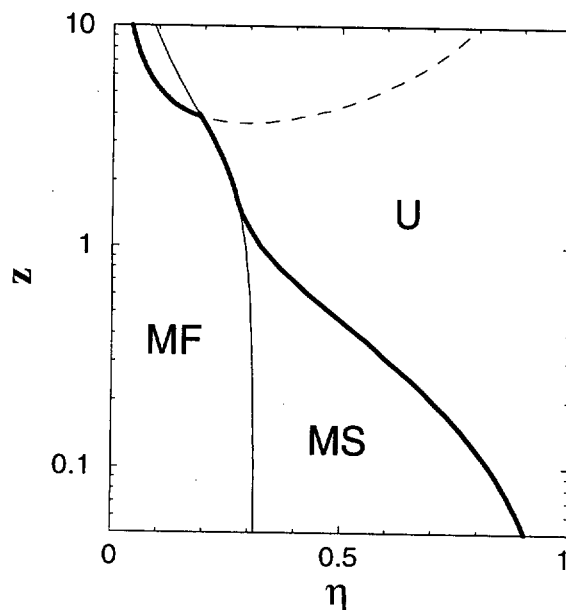


Figura 5.6: La fugacidad del solvente  $z$  en función de la fracción de empaquetamiento del soluto  $\eta$ , representando el diagrama de fases de una mezcla binaria de cubos duros paralelos infinitamente asimétrica. La línea continua gruesa separa las regiones inestables (U) de las metastables; la curva continua fina es la línea de transición entre el fluido metastable (MF) y el sólido metastable (MS); la curva de trazos representa la línea espinodal de la transición fluido-fluido.

perfectamente empaquetado [10]. La razón por la cual el colapso no fue observado en [162] es que la teoría utilizada no tenía en cuenta la concentración de vacantes, lo cual forzaba al parámetro de red  $d$  ser mayor que 1 para cualquier valor de la fracción de empaquetamiento. No obstante, la inestabilidad se manifiesta a través de la mencionada pérdida de convexidad de la energía libre.

### 5.3.9 Polidispersidad en los cubos grandes

La singularidad intrínseca del potencial adhesivo puede ser evitada a través de la introducción de polidispersidad en las dimensiones de las partículas [149, 162]. Esto evita que el sistema solidifique a un sólido máximamente empaquetado. Para dilucidar este efecto en una mezcla binaria hemos introducido una pequeña polidispersidad en el tamaño de los cubos grandes. Es muy fácil de demostrar que, partiendo de una mezcla de cubos grandes polidispersos y cubos pequeños y repitiendo el mismo procedimiento que fue llevado a cabo en la obtención del funcional de cubos adhesivos, obtenemos el mismo funcional (5.101), con las  $\bar{n}_\alpha$  ahora reemplazadas por las correspondientes a una mezcla de cubos grandes polidispersos.

Para realizar los cálculos de la forma más simple hemos transformado los cubos en paralelepípedos, con aristas de longitud aleatoria independientemente distribuidas según

una gaussiana de media 1 y desviación estándar  $\Delta\sigma$ . Esta elección tiene dos ventajas importantes: la primera consiste en que la energía libre de la fase fluida es la misma que la correspondiente al caso monodisperso; la segunda ventaja consiste en que las expresiones formales para la energía libre de la fase sólida cambian muy poco. Sin embargo, esta aproximación cuenta también con dos desventajas: las partículas no son cúbicas, y por otro lado hay una probabilidad no nula de que existan partículas con aristas de longitud negativa. Estos inconvenientes desaparecen en el límite  $\Delta\sigma \rightarrow 0$ , por lo que se pueden paliar si se elige  $\Delta\sigma \ll 1$ . Esta elección nos permite hacer dos simplificaciones más: en primer lugar, la fase sólida tiene que ser un sólido sustitucional, o sea, el perfil de densidad puede expresarse como  $\rho(\mathbf{r})\mathcal{P}(\boldsymbol{\sigma})$ , siendo  $\mathcal{P}$  la función de distribución normalizada de las longitudes de las aristas y  $\boldsymbol{\sigma} \equiv (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ , y en segundo lugar, la posible segregación inducida por la polidispersidad [141] puede ser ignorada.

Entonces, de acuerdo con la definición de las  $\bar{n}_\alpha$

$$\bar{n}_\alpha(\mathbf{r}) = \int d\boldsymbol{\sigma} \mathcal{P}(\boldsymbol{\sigma}) \rho * \omega_{\boldsymbol{\sigma}}^{(\alpha)}(\mathbf{r}) = \rho * \tilde{\omega}^{(\alpha)}(\mathbf{r}), \quad (5.121)$$

o sea tienen la misma definición que la correspondiente al caso monodisperso, pero con unos pesos redefinidos como  $\tilde{\omega}^{(\alpha)}(\mathbf{r}) \equiv \int d\boldsymbol{\sigma} \mathcal{P}(\boldsymbol{\sigma}) \omega_{\boldsymbol{\sigma}}^{(\alpha)}(\mathbf{r})$ . Esto nos permite reemplazar  $\theta^u$  y  $\delta^u$  en (2.103)–(2.106) por

$$\tilde{\theta}^u = \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \sqrt{2} \frac{|u| - 1/2}{\Delta\sigma} \right) \right], \quad (5.122)$$

$$\tilde{\delta}^u = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta\sigma} \sum_{\{\pm\}} \exp \left\{ -2 \frac{(u \pm 1/2)^2}{\Delta\sigma^2} \right\}, \quad (5.123)$$

que constituyen la versión “suavizada” de los pesos originales. Debido a que  $\int_{-\infty}^{\infty} du \tilde{\theta}^u = \int_{-\infty}^{\infty} du \tilde{\delta}^u = 1$  se deduce que la energía libre de la fase uniforme es la misma que la correspondiente al caso monodisperso. Por ello la espinodal de la transición fluido-fluido es la misma que la que está representada en la figura 5.4.

Podemos determinar la coexistencia entre dos fases fluidas mediante el método usual de construcción de la doble tangente [16]. La figura 5.7 muestra la curva de coexistencia resultante.

Podemos también parametrizar la densidad del sólido como se hizo en el caso monodisperso. A pesar del cambio en los pesos, la energía libre por partícula resultante tiene una forma muy simple:  $\Psi = \Psi^{\text{poly}} + \Psi^{\text{id}} + \Psi^{\text{ex}} + \Psi^{\text{ad}}$ , donde las últimas tres contribuciones vienen dadas por las ecuaciones (5.35), (5.37) y (5.118), con una ligera modificación consistente en que el parámetro  $\alpha$  que aparece en las definiciones (5.22) y (5.27) debe ser reemplazado por

$$\tilde{\alpha} = \frac{\alpha}{1 + \alpha\Delta\sigma^2/2} \quad (5.124)$$

(por supuesto, en esta expresión se supone el valor medio  $\sigma = 1$ , y  $\Psi^{\text{id}}$  tiene en cuenta la contribución adicional  $\ln \vartheta$  proveniente de la concentración de vacantes del sólido).

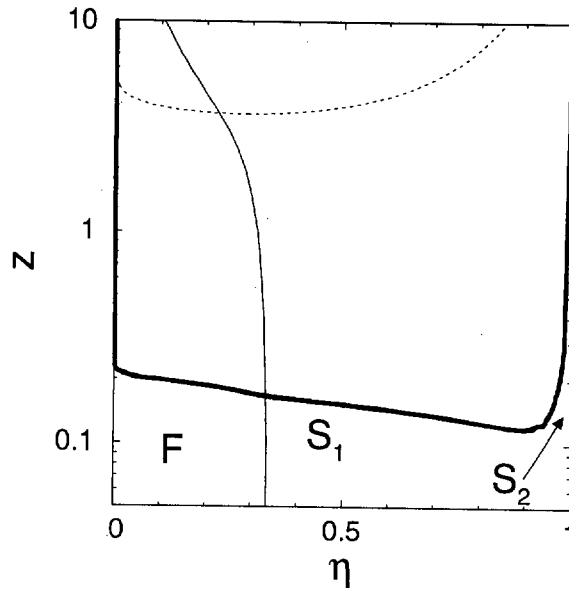


Figura 5.7: Lo mismo que en la figura 5.6 pero ahora para el caso polidisperso ( $\Delta\sigma = 0.045$ ). La línea continua gruesa representa la coexistencia fluido-sólido o sólido-sólido; la línea continua fina representa otra vez la transición continua fluido-sólido por debajo de la región de coexistencia; la línea de puntos representa la coexistencia metastable fluido-fluido.

$\Psi^{\text{poly}} = -\ln(\sqrt{2\pi}\Delta\sigma) - 1$  es la entropía de la mezcla polidispersa (una constante irrelevante).

De la ecuación (5.124) se deduce que, independientemente de cuán pequeña sea  $\Delta\sigma$ , para valores pequeños de  $\alpha$  ( $\alpha \ll \Delta\sigma^{-2}$ ) se cumple  $\tilde{\alpha} \sim \alpha$ , y el sistema se comporta como si estuviera libre de polidispersidad, mientras que para valores de  $\alpha$  grandes ( $\alpha \gg \Delta\sigma^{-2}$ ) se cumple  $\tilde{\alpha} \sim 2\Delta\sigma^{-2}$ , y el sistema nunca colapasa a un sólido completamente empaquetado. Como consecuencia de esto el comportamiento singular encontrado en el sistema monodisperso se elimina y podemos determinar el equilibrio de fases que nos permitirá construir el diagrama de fases del sistema.

El resultado típico que se obtiene para valores pequeños de  $\Delta\sigma$  se muestra en la figura 5.7. Lo primero que hay que observar es que la transición fluido-fluido es metastable; lo segundo es la presencia de una transición isoestructural sólido-sólido para ciertos valores de  $z$ . En este intervalo de valores de  $z$  el sólido expandido ( $S_1$ ) aparece después de una transición continua desde la fase fluida  $F$ . La transición sólido expandido ( $S_1$ )-sólido denso ( $S_2$ ) termina en un punto crítico,  $z_s$ , por debajo del cual sólo se encuentran una fase fluida y otra sólida separadas por una línea de transición de segundo orden. Finalmente, a medida que  $z$  crece a partir de  $z_s$ , la fracción de empaquetamiento del sólido expandido disminuye hasta encontrarse con la línea espinodal de la transición fluido-sólido. Por encima de este punto lo que hay es una coexistencia entre el fluido y el sólido denso ( $S_2$ ); el primero es cada vez más diluido y el segundo cada vez más

empaquetado. Se debe resaltar la equivalencia entre este comportamiento de equilibrio verdadero y el comportamiento metastable del fluido monodisperso descrito en la sección 5.3.1.



# Capítulo 6

## Problemas abiertos y conclusiones

En este capítulo comentaremos algunos de los problemas no concluidos aún y otros que quedarán como líneas futuras de investigación. También daremos las conclusiones finales de esta tesis.

### 6.1 Problemas abiertos

#### 6.1.1 Esferocilindros duros como sistema de referencia para un modelo de interfase de cristales líquidos

La ecuación básica en la teoría del funcional de la densidad que relaciona el funcional de exceso de energía libre de Helmholtz  $\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r})]$  con la función de correlación directa es

$$\begin{aligned} \beta \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r})] = & \beta \mathcal{F}^{\text{ex}}(\rho_0) - c^{(1)}(\rho_0) \int d\mathbf{r}_1 \Delta\rho(\mathbf{r}_1) \\ & - \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int_0^1 d\lambda \int_0^\lambda d\lambda' c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; [\rho_0 + \lambda' \rho(\mathbf{r})]) \Delta\rho(\mathbf{r}_1) \Delta\rho(\mathbf{r}_2), \end{aligned} \quad (6.1)$$

donde  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0$ ,  $\rho_0 + \lambda' \Delta\rho(\mathbf{r})$  es el camino de integración desde un fluido uniforme de referencia de densidad  $\rho_0$ , y  $\mathcal{F}^{\text{ex}}(\rho_0)$  y  $c^{(1)}(\rho_0)$  son el funcional de exceso de energía libre y la función de correlación directa a una partícula del fluido de referencia. Para fluidos formados por partículas ainosótropas se ha tratado de aproximar la función de correlación directa a partir del conocimiento de ésta para un sistema de esferas duras mediante la denominada aproximación de desacoplo. Formalmente esta aproximación se escribe como

$$c_{\text{iso}}^{(2)}(\mathbf{r}, \omega, \omega'; \eta) = c_{\text{PY}}^{(2)}\left(\frac{r}{\sigma(\omega_{\mathbf{r}}, \omega, \omega')}; \eta\right). \quad (6.2)$$

La dependencia angular se introduce a través del escalamiento de la distancia  $r$  entre las dos partículas de orientaciones  $\omega$  y  $\omega'$  y orientación del vector  $\mathbf{r}$  dada por  $\omega_{\mathbf{r}}$  con la distancia de contacto  $\sigma(\omega_{\mathbf{r}}, \omega, \omega')$  entre éstas. En la ecuación (6.2)  $c_{\text{PY}}^{(2)}$  es la función de

correlación directa para un sistema de esferas duras según la aproximación de Percus-Yevick y  $\eta$  es la fracción de empaquetamiento.

El por qué de llamar a esta aproximación de desacoplo se deduce del hecho de que si en la ecuación (6.2) escogemos  $\rho_0 = 0$  e introducimos la aproximación (6.2) obtenemos, después de algunas transformaciones, el exceso de energía libre de la fase nemática (la densidad de la fase nemática es  $\rho(\omega) = \rho \hat{f}(\omega)$ , donde  $\rho$  es la densidad media y  $\hat{f}(\omega)$  es la función de distribución angular)

$$\beta \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r})]/N = - \int d\omega \int d\omega' \int d\omega_{\mathbf{r}} \sigma^3(\omega_{\mathbf{r}}, \omega, \omega') \hat{f}(\omega) \hat{f}(\omega') \times \quad (6.3)$$

$$\rho \int_0^1 d\lambda \int_0^\lambda d\lambda' \int d \left| \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{\sigma} \right| \left| \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{\sigma} \right|^2 c_{PY}^{(2)} \left( \left| \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{\sigma} \right|; \lambda' \eta \right).$$

De la ecuación (6.3) observamos que escalando la distancia interpartícula con  $\sigma(\omega_{\mathbf{r}}, \omega, \omega')$  las integrales espaciales y orientacionales se desacoplan. Es fácil demostrar que

$$\int d\omega_{\mathbf{r}} \sigma^3(\omega_{\mathbf{r}}, \omega, \omega') = 3v_{\text{excl}}(\omega, \omega'), \quad (6.4)$$

donde  $v_{\text{excl}}(\omega, \omega')$  es el volumen que excluye una partícula con orientación  $\omega$  a otra con orientación  $\omega'$ . Entonces las integrales espaciales de la ecuación (6.3) pueden ser calculadas analíticamente, lo cual da como resultado

$$\beta \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho f(\omega)]/N = \frac{\langle \langle v_{\text{excl}}(\omega, \omega') \rangle \rangle}{8v_0} \left[ \frac{3\eta - \frac{3}{2}\eta^2}{(1 - \eta)^2} - \ln(1 - \eta) \right], \quad (6.5)$$

donde  $\langle \langle \dots \rangle \rangle$  denota el doble promedio angular,  $v_0$  es el volumen de la esfera dura y el término entre corchetes es la expresión de la energía libre de esferas duras calculada por la vía de la compresibilidad, según la aproximación de Percus-Yevick. Parsons [105] desarrolló la aproximación de desacoplo, pero en la función de distribución radial

$$g(\mathbf{r}) = g \left( \frac{r}{\sigma(\omega_{\mathbf{r}}, \omega, \omega')} \right), \quad (6.6)$$

y obtuvo como resultado la ecuación (6.5), con la única diferencia de que en lugar de la energía libre según la aproximación PY utilizó la aproximación de Carnahan-Starling.

La generalización de esta aproximación para una fase no uniforme de un sistema constituido por esferocilindros duros fue hecha por Somoza y Tarazona [146]. La expresión para el exceso de energía libre es

$$\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r}, \omega)] = \int d\mathbf{r} \int d\omega \rho(\mathbf{r}, \omega) \Delta \psi_{CS}[\bar{\rho}(\mathbf{r})] \frac{\int d\mathbf{r}' \int d\omega' \rho(\mathbf{r}', \omega') f(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega, \omega')}{\int d\mathbf{r}' f_{\text{PHE}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \int d\omega' \rho(\mathbf{r}', \omega')}, \quad (6.7)$$

donde  $f(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega, \omega')$  y  $f_{\text{PHE}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  son las funciones de Mayer de esferocilindros y elipsoides duros paralelos (PHE) que fueron tomados como sistema de referencia en lugar de esferas duras.  $\Delta \psi_{CS}(\bar{\rho}(\mathbf{r}))$  es el exceso de energía libre por partícula en la aproximación de Carnahan-Starling evaluada en una densidad  $\bar{\rho}$  promediada según la aproximación

WDA (véase sección 3.2). En [146] las dimensiones del esferocilindro y del elipsoide se determinaron mediante el requerimiento de que el tensor de inercia promediado en orientaciones del sistema de referencia fuera proporcional al del esferocilindro y que los volúmenes de ambos fueran iguales.

Si bien en [146] se calculó el diagrama de fases para un sistema de esferocilindros duros que pueden rotar libremente, la expresión (6.7) es inadecuada para el estudio de interfases. Esto es debido a que sólo mediante una parametrización del perfil de densidad la minimización de la energía con respecto a los parámetros es viable numéricamente. Sin embargo, en el estudio de una interfase, al no poderse parametrizar este perfil la complejidad de los cálculos hace inabordable el problema, debido a las integrales múltiples que deben ser calculadas para obtener el valor de la energía.

Hay que tener en cuenta que si se pretende describir un cristal líquido con fase esméctica A las integrales espaciales sólo contienen la coordenada  $z$  (la dirección de la modulación del perfil de densidad). Una forma de simplificar los cálculos es desarrollar en armónicos esféricos la función de Mayer de los esferocilindros  $f(z-z', \omega, \omega')$ . Haciendo esto se obtiene para el exceso de energía libre de Helmholtz

$$\beta \mathcal{F}^{\text{ex}} [\rho(z), q(z)] = \int dz \rho(z) \int dz' \Delta \psi_{CS}(\bar{\rho}(z')) \rho(z') \times \quad (6.8)$$

$$\frac{f_{000}(z-z') + (q(z) + q(z')) f_{20}^*(z-z') + q(z)q(z') f_{22}^*(z-z')}{\int dz'' \rho(z'') f_{PHE}(z-z'')},$$

donde  $q(z)$  es el parámetro de orden definido en la sección 3.2, y

$$f_{20}^*(z-z') = f_{200}(z-z') + f_{020}(z-z') \quad (6.9)$$

$$f_{22}^*(z-z') = f_{220}(z-z') + f_{222}(z-z') + f_{224}(z-z'), \quad (6.10)$$

siendo los  $f_{ijk}(z)$  los coeficientes del desarrollo en armónicos esféricos.

Como se observa  $\beta \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho(z), q(z)]$  es un funcional sólo de los perfiles de densidad y parámetro de orden. Haciendo un análisis de estabilidad (a través de la divergencia del factor de estructura  $(1 - \rho c^{(2)}(k))^{-1}$ ) hemos demostrado que el funcional (6.8) estabiliza la fase esméctica. Por supuesto el valor del parámetro longitud-anchura del esferocilindro,  $L/D$ , a partir del cual la fase esméctica se hace estable es diferente al valor obtenido haciendo el cálculo a través del funcional original.

Escogiendo el funcional de energía libre del sistema de esferocilindros paralelos desarrollado en armónicos esféricos como sistema de referencia de un fluido cuyas moléculas interaccionan también a través de un potencial atractivo anisótropo, se puede construir perturbativamente un funcional análogo al descrito en la sección 3.2, pero ahora con un mayor acoplo orientacional entre la parte de referencia y la perturbativa. Esto es de gran utilidad para el estudio de los fenómenos de “wetting”, “layering” y “thinning” en las interfases libres de los cristales líquidos.

Como ya sabemos (véase el capítulo 4) los términos proporcionales a  $\epsilon_3$  y  $\epsilon_4$  en el desarrollo en armónicos esféricos del potencial atractivo son los responsables de generar orden orientacional en presencia de un gradiente de densidad. En una interfase este gradiente aumenta cuando la diferencia entre las densidades de las fases en coexistencia

$|\rho_2 - \rho_1|$  aumenta, y esto se consigue disminuyendo la temperatura. Sin embargo el principal defecto del modelo descrito en la sección 3.2 es que, a una temperatura fija (usualmente ésta es la temperatura de coexistencia entre las fases de volumen), cuanto mayor es la densidad mayor es la energía del sistema de referencia (elipsoides paralelos) frente a la contribución perturbativa, por lo que las modulaciones del esméctico tienden a desaparecer. Esto se debe a que el sistema de referencia de elipsoides paralelos es por construcción un nemático y, como es conocido, los elipsoides paralelos no pueden formar fase esméctica. Este problema ahora se solventa al cambiar de forma drástica el sistema de referencia a uno que sí estabiliza la fase esméctica. Ahora se puede aumentar el gradiente de densidad de la interfase sin temor a deshacer el orden esméctico. Quedaría por discernir si los términos proporcionales a  $\epsilon_3$  y  $\epsilon_4$  son capaces de generar orden inducido por la interfase (véase el capítulo 4), sin necesidad de considerar diferentes rangos de los potenciales atractivos (lo cual daba en ocasiones diagramas de fases no físicos) mediante el método de aumentar el gradiente de densidad en la interfase. Ésto sería el primer paso para encontrar transiciones de “thinning” en las PDE. Aunque se ha obtenido el funcional descrito anteriormente, sus aplicaciones al estudio de estos fenómenos se encuentran en progreso actualmente.

### 6.1.2 Límite de asimetría infinita en una mezcla binaria de cuadrados duros paralelos

Como hemos visto en el capítulo 5 el exceso de la densidad de energía libre de una mezcla infinitamente asimétrica de cuadrados duros (equivalente a un sistema de cuadrados duros paralelos adhesivos (CDPA)) es

$$\Phi_{\text{CDPA}} = \Phi_{\text{CDP}} + \Phi^{\text{ad}}, \quad (6.11)$$

donde  $\Phi_{\text{CDP}}$  es la densidad de exceso de energía libre del fluido unicomponente de cuadrados duros paralelos y  $\Phi^{\text{ad}}$  es la parte adhesiva, que tiene en cuenta la interacción residual entre los cuadrados grandes mediada por el disolvente (cuadrados pequeños). Esta contribución se puede reescribir como

$$\Phi^{\text{ad}} = \frac{z^2}{1+2z} \frac{\bar{n}_{1x}\bar{n}_{1y}}{1-\bar{n}_2} - \frac{z(1+z)}{2(1+z)} \frac{\bar{\mathbf{n}}_1 \cdot \bar{\mathbf{n}}_1}{1-\bar{n}_2} + \frac{z}{8(1+z)} \frac{(\nabla \bar{n}_2)^2}{1-\bar{n}_2}. \quad (6.12)$$

Lo primero que hay que destacar en esta ecuación es que si se parametriza el perfil de densidad como una suma de deltas de Dirac separadas por un período  $\sigma$  centradas en los sitios de una red cuadrada simple (que corresponde al límite de máximo empaquetamiento de un sólido de cuadrados duros) el único término divergente en la ecuación (6.12) es el segundo, en completa analogía con la divergencia de la parte adhesiva de la energía libre de una mezcla binaria infinitamente asimétrica de cubos duros paralelos (véase capítulo el 5). Se puede evitar la divergencia como se hizo en el capítulo 5 introduciendo una pequeña cantidad de polidispersidad en el tamaño de los cuadrados grandes para obtener el diagrama de fases correspondiente. En el límite  $z \rightarrow 0$  la ecuación (6.12) se

transforma en

$$\Phi^{\text{ad}} = -\frac{z}{8} \left( \frac{\bar{\mathbf{n}}_1 \cdot \bar{\mathbf{n}}_1 - 4(\nabla \bar{n}_2)^2}{1 - \bar{n}_2} \right), \quad (6.13)$$

que es la análoga a la ecuación (5.94) en 3D. El escalamiento de la fracción de empaquetamiento de los cubos pequeños en 3D determina que en el límite  $\epsilon \rightarrow 0$  el término adhesivo sea proporcional a  $z$ , lo cual corresponde al límite de fugacidad pequeña. Sin embargo en 2D la dependencia en  $z$  es más complicada como ilustra la ecuación (6.12). Como se observa en ella, en el límite  $z \rightarrow \infty$  el último término es de orden unidad, mientras que los dos anteriores son proporcionales a  $z$ . Esto induce a pensar que, de haber alguna diferencia entre los diagramas de fases en 2D y 3D, ésta debe manifestarse a  $z \gg 1$ . Sin embargo esperamos que en este límite tampoco la haya, ya que, como sabemos, para una cantidad muy pequeña de polidispersidad el segundo término es dominante cerca del máximo empaquetamiento y es el que determina a su vez la coexistencia entre un sólido muy empaquetado y un fluido muy diluido.

Por otro lado, si calculamos la función de correlación directa a partir de (6.12) obtenemos

$$c_{\text{CDPA}}(\mathbf{r}) = c_{\text{CDP}}(\mathbf{r}) + c_{\text{ad}}(\mathbf{r}), \quad (6.14)$$

$$c_{\text{ad}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{z^2}{1+2z} \frac{f(\mathbf{r})}{1-\eta} + \frac{z}{1+2z} \frac{\eta L(\mathbf{r})}{(1-\eta)^2} + \frac{z}{1+2z} \frac{\eta^2 S(\mathbf{r})}{(1-\eta)^3} \right. \\ \left. + \frac{z(2+4z+z^2)}{(1+z)(1+2z)} \frac{\delta_\sigma(\mathbf{r})}{1-\eta} + \frac{z^3}{(1+z)(1+2z)} \frac{\delta_0(\mathbf{r})}{1-\eta} \right\}, \quad (6.15)$$

donde  $c_{\text{ad}}(\mathbf{r})$  es la contribución adhesiva a la función de correlación proveniente de la interacción soluto-disolvente,  $c_{\text{CDP}}(\mathbf{r})$  es la función de correlación de un fluido unicomponente de cuadrados grandes,  $f(\mathbf{r})$  es la función de Mayer,  $L(\mathbf{r})$  es la longitud de solapamiento entre dos cuadrados cuyos centros están separados por el radio vector  $\mathbf{r}$ ,  $S(\mathbf{r})$  es el área de solapamiento,  $\delta_\sigma(\mathbf{r})$  es la suma del producto de deltas de Dirac centradas en las caras por las longitudes de solapamiento (el término análogo a (5.75) para cubos duros adhesivos) y  $\delta_0(\mathbf{r})$  es el mismo término anterior pero con las deltas de Dirac centradas en el cero. Es decir,

$$f(\mathbf{r}) = -\Theta(\sigma - |x|)\Theta(\sigma - |y|), \quad (6.16)$$

$$L(\mathbf{r}) = (2\sigma - |x| - |y|)\Theta(\sigma - |x|)\Theta(\sigma - |y|), \quad (6.17)$$

$$S(\mathbf{r}) = (\sigma - |x|)(\sigma - |y|)\Theta(\sigma - |x|)\Theta(\sigma - |y|), \quad (6.18)$$

$$\delta_\sigma(\mathbf{r}) = \delta(\sigma - |x|)(\sigma - |y|)\Theta(\sigma - |y|) + \delta(\sigma - |y|)(\sigma - |x|)\Theta(\sigma - |x|), \quad (6.19)$$

$$\delta_0(\mathbf{r}) = \delta(x)(\sigma - |y|)\Theta(\sigma - |y|) + \delta(y)(\sigma - |x|)\Theta(\sigma - |x|). \quad (6.20)$$

Si se compara la ecuación (6.15) con la parte adhesiva de la función de correlación de un sistema de cubos duros adhesivos saltan a la vista dos diferencias: la primera es que en (6.15) hay una contribución proporcional a la función de Mayer; la segunda es que,

aparte del término puramente adhesivo (el proporcional a las deltas de Dirac centradas en las caras), hay otro proporcional a deltas centradas en el cero, que además contribuye en el límite de baja densidad. No obstante, como se observa en la ecuación (6.15), este término es de orden  $z^3$  y, por lo tanto, es despreciable comparado con los otros en el límite de fugacidad muy pequeña. Este último término no tiene sentido si se considera proveniente de un potencial de interacción a dos cuerpos, por lo que sólo queda suponer que para valores grandes de  $z$  dominan las correlaciones de tres o más cuerpos. En esferas duras un término como éste no puede aparecer en el límite de asimetría infinita debido a que hay una relación de diámetros entre las esferas para la cual no existen solapamientos triples entre las zonas de depleción de las esferas grandes. Sin embargo, en un sistema de cubos o cuadrados esto no es cierto para ninguna relación de tamaños. En el caso de los cubos, debido al escalamiento realizado en la fracción de empaquetamiento de los cubos pequeños (véase el capítulo 5), el término adhesivo es proporcional a  $z$ , que no es más que el límite de baja densidad de los cubos pequeños, por lo que dominan las correlaciones a dos cuerpos. En cuadrados, en cambio no hay escalamiento alguno por lo que este efecto se manifiesta incluso en el límite de asimetría infinita.

Está en progreso el cálculo del diagrama de fases de los cuadrados duros adhesivos. De los resultados podremos discernir las semejanzas y posibles diferencias entre el comportamiento de fases en 2D y 3D de la mezcla binaria infinitamente asimétrica.

### 6.1.3 Mezcla binaria de esferas duras

Como hemos visto en el capítulo 5, la función de correlación directa efectiva entre partículas grandes (soluto) en una mezcla binaria donde se mantiene constante el potencial químico de las partículas pequeñas (disolvente) se obtiene, en transformada de Fourier, a través de la ecuación

$$\hat{c}_{\text{ef}}(\mathbf{k}) = \hat{c}_{11}(\mathbf{k}) + \frac{\rho_2 \hat{c}_{12}^2(\mathbf{k})}{1 - \rho_2 \hat{c}_{22}(\mathbf{k})}, \quad (6.21)$$

donde se ha etiquetado la especie grande con el número 1 y la pequeña con el 2. Sería muy interesante saber si alguno de los funcionales clásicos predice el fenómeno de segregación. Como sabemos, todos estos funcionales se construyen partiendo del conocimiento de la función de correlación directa del fluido uniforme. La ecuación (6.21) identifica una mezcla binaria con un fluido unicomponente efectivo donde las interacciones entre las partículas grandes mediadas por el disolvente (interacciones inducidas por el efecto de depleción) están incluidas en el segundo término de esta ecuación. La función de correlación de éste puede introducirse como dato inicial para el cálculo de la función peso de este fluido unicomponente. La energía libre por partícula que se utiliza normalmente en los funcionales clásicos debe corresponder ahora a la de una mezcla binaria, pero con una densidad de la especie pequeña  $\rho_2$  calculada en función de  $\rho_1$  a través de la condición de constancia del potencial químico del disolvente. Trabajos en esta dirección se están realizando actualmente.

### 6.1.4 Posibles extensiones del modelo de orientaciones restringidas

Si bien el modelo de orientaciones restringidas introducido en el capítulo 3 pretende estudiar las transiciones de fases en un sistema de paralelepípedos uniaxiales, no hay impedimento alguno en generalizar el modelo al caso biaxial. Una vez hecho esto se pueden estudiar las transiciones de fase que da el modelo incluyendo ahora las fases nemática, esméctica y columnar biaxiales. Para hacer el cálculo del diagrama de fases del modelo de forma rigurosa se deben parametrizar las respectivas fases teniendo en cuenta las simetrías de cada una y minimizar la energía libre con respecto a los parámetros. Trabajos en esta dirección se llevarán a cabo.

Otro fenómeno interesante a estudiar es la influencia de la interacción inducida por un disolvente en las posibles transiciones de fase de un cristal líquido. Con el modelo de orientaciones restringidas este estudio se puede llevar a cabo mediante la extensión del modelo a una mezcla cuaternaria, donde además de incluir tres especies constituidas por paralelepípedos orientados a lo largo de las tres coordenadas espaciales, la cuarta especie se toma como un disolvente de cubos pequeños. El efecto de depleción generado por el disolvente en la interacción entre partículas anisótropas puede favorecer la transición isotropo-nemático.

## 6.2 Conclusiones

Uno de los resultados principales de esta tesis ha sido implementar el formalismo de la teoría de las medidas fundamentales al estudio de un fluido constituido por cubos duros paralelos. Se ha demostrado que el principio de reducción dimensional, el cual debe cumplir los funcionales exactos, es una restricción sumamente fuerte que permite el adecuado estudio de sistemas con inhomogeneidades extremas, (incluyendo el sólido). El funcional obtenido para el sistema de cubos duros paralelos cumple con este principio para cualquier perfil de densidad compatible con las reducciones dimensionales. Los cubos duros paralelos, a pesar de ser un sistema que dista mucho de ser un modelo realista de fluido, posee una ventaja que rara vez se observa en modelos aproximados (mecánico estadísticos) que pretenden describir un sistema de muchas partículas. Ésta consiste en la universalidad del funcional para describir sistemas muy diferentes (un mismo funcional sirve tanto como modelo de una mezcla de partículas como de un cristal líquido). Basándonos en la propiedad de extender con facilidad el funcional a uno que sea capaz de describir una mezcla de cubos duros (esta propiedad es inherente al formalismo de la teoría de las medidas fundamentales) y mediante un simple escalamiento se puede construir un funcional que permita el estudio de las diferentes transiciones de fases en cristales líquidos en la aproximación de orientaciones restringidas. Con este modelo se llevó a cabo un análisis de bifurcación de la transición nemático-esméctico para demostrar que la aproximación de desacoplo entre la parte orientacional y traslacional en el perfil de densidad induce la presencia de un punto tricrítico espurio y que el orden de la transición sin esta aproximación cambia de segundo a primer orden cuando se incluye en la teoría la contribución del tercer coeficiente del virial (la TMF para CDP incluye



el tercer coeficiente del virial de forma exacta y una aproximación para los restantes).

El funcional de CDP describe además de forma adecuada las interacciones de carácter puramente entrópico. Ejemplo de ello es que el efecto de depleción (exagerado en un sistemas de cubos duros) entre las partículas de soluto de la mezcla binaria, que se tiene en cuenta a través del modelo, genera un diagrama de fases que, salvo las peculiaridades del sistema, es cualitativamente similar al correspondiente a una mezcla de esferas duras, el cual ha sido obtenido en simulaciones.

Otro de los resultados principales ha sido la explicación del fenómeno de las inusuales transiciones de "thinning" en las películas delgadas de esméctico suspendidas en vapor. Partiendo de un modelo de cristal líquido donde se tienen en cuenta de forma aproximada tanto la geometría de las moléculas como la interacción atractiva anisótropa entre éstas (de forma perturbativa), se demuestra que el alcance relativo de los potenciales anisótropos determinan si en una interfase libre entre dos fases de cristal líquido se dan los fenómenos de "wetting" y "layering". Las conclusiones a las que se llegan son las siguientes. Para que se induzca orden en la interfase el término que normalmente estabiliza el esméctico de volumen debe tener una dependencia radial de alcance mayor que el término isotrópico que induce la separación vapor-líquido. Una vez que se acrecienta el orden inducido por la interfase se pueden llegar a estabilizar estructuras interfaciales con diferentes números de capas, con transiciones de primer orden entre ellas ("layering"). Incluso se puede obtener "wetting" por esméctico en la interfase V-I a través de infinitas transiciones de "layering". En cuanto a las películas delgadas de esméctico, se ha demostrado que son estructuras metastables, y que el orden inducido en la interfase aumenta considerablemente el rango de metastabilidad de dichas películas, siendo una condición necesaria para que se den las transiciones de "thinning". Sin embargo no es una condición suficiente, ya que además es necesaria la proximidad del nemático en el diagrama de fases de volumen.

La diferencia entre los alcances de los potenciales anisótropos explica también el comportamiento anómalo de la tensión superficial. Otra vez el orden inducido por la interfase tanto en la interfase V-I como V-N es el responsable de explicar varios escenarios en la variación de la tensión superficial con la temperatura, fenómeno que se considera inherente a los cristales líquidos nemáticos.



# Apéndice A

## Método del gradiente conjugado

Si tomamos el origen de coordenadas en un cierto punto  $\mathbf{P}$ , entonces cualquier función  $f$  puede ser aproximada por su serie de Taylor

$$\begin{aligned} f(\mathbf{x}) &= f(\mathbf{P}) + \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i}(\mathbf{P})x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(\mathbf{P})x_i x_j + \dots \\ &\approx c - \mathbf{b}\mathbf{x} + \frac{1}{2}\mathbf{x}\hat{A}\mathbf{x} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

donde  $c \equiv f(\mathbf{P})$ ,  $\mathbf{b} \equiv -\nabla f(\mathbf{P})$  y los elementos de la matriz  $\hat{A}$  (matriz hessiana) son  $a_{ij} \equiv \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(\mathbf{P})$ . Si calculamos el gradiente de  $f$  según la aproximación de segundo orden (A.1) obtenemos

$$\nabla f = \hat{A}\mathbf{x} - \mathbf{b}, \quad (\text{A.2})$$

lo que implica que si el gradiente de  $f$  se hace cero el mínimo de la función se obtiene de forma aproximada resolviendo la ecuación  $\hat{A}\mathbf{x} = \mathbf{b}$ . Además, el cambio en el gradiente al variar la dirección  $\mathbf{x}$  es  $\delta(\nabla f) = \hat{A}(\delta\mathbf{x})$ . Supongamos que nos hemos movido a lo largo de la dirección  $\mathbf{h}$  hacia el mínimo y que nos proponemos movernos a lo largo de una nueva dirección  $\mathbf{v}$ . La condición de que el movimiento a lo largo de  $\mathbf{v}$  no “eche a perder” la minimización en la dirección  $\mathbf{h}$  es justo que el gradiente sea perpendicular a  $\mathbf{h}$ , o sea  $0 = \mathbf{h} \cdot \delta(\nabla f) = \mathbf{h}\hat{A}\mathbf{v}$ . Cuando la ecuación anterior se cumple se dice que los vectores  $\mathbf{h}$  y  $\mathbf{v}$  son conjugados.

Si se quiere garantizar ortogonalidad entre los vectores  $\mathbf{g}_i = -\nabla f(\mathbf{P}_i)$  y las direcciones de minimización  $\mathbf{h}_i$ , y la conjugación de estos últimos, el algoritmo de minimización debe ser el siguiente:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{i+1} &= \mathbf{P}_i + \lambda \mathbf{h}_i, \\ \mathbf{g}_{i+1} &= -\nabla f(\mathbf{P}_{i+1}), \\ \gamma_i &= \frac{\mathbf{g}_{i+1}\mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i\mathbf{g}_i}, \\ \mathbf{h}_{i+1} &= \mathbf{g}_{i+1} + \gamma_i \mathbf{h}_i, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

donde  $\lambda$  se obtiene de minimizar  $f$  a lo largo de la dirección  $\mathbf{h}_i$ .

Para más detalles consúltese la referencia [118].

## Apéndice B

### Funciones de correlación del modelo de orientaciones restringidas

Mostraremos el método de obtener las  $\hat{c}^{(n)}$  para los vectores  $\mathbf{q}_k = (0, 0, q_k)$  que determinan la inestabilidad del nemático frente al esméctico A (para otros vectores de onda los cálculos son completamente análogos). Como vimos en 3.3.2 (ecuación (3.92)), las funciones  $\hat{c}^{(n)}$  vienen dadas por (reescribiremos sus expresiones de una forma diferente, con el objetivo de facilitar los cálculos)

$$\hat{c}_{\mu_1 \dots \mu_n}(q_1, \dots, q_{n-1}) = -D_z D_y D_x \left[ \phi^{(n)} \hat{W}_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n,z)}(q_1, \dots, q_n) \zeta_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)} \right], \quad (\text{B.1})$$

donde

$$\phi^{(n)}(\eta) = \frac{n-1}{(1-\eta)^n}, \quad \eta = \sum_{j=x,y,z} \rho_j \sigma_j^x \sigma_j^y \sigma_j^z, \quad (\text{B.2})$$

$$\zeta_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)} = \prod_{k=1}^n \sigma_{\mu_k}^x \sigma_{\mu_k}^y, \quad (\text{B.3})$$

$$\hat{W}_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n,z)}(q_1, \dots, q_n) = \prod_{i=1}^n \frac{\sin(q_i \sigma_{\mu_i}^z / 2)}{q_i / 2}, \quad \sum_{i=1}^n q_i = 0. \quad (\text{B.4})$$

A continuación se muestran los resultados de aplicar los operadores  $D_i$  ( $i = x, y, z$ ) sobre las funciones (B.2), (B.3) y (B.4):

$$\tau_1^{(n)} \equiv D_x \zeta_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)} = \zeta_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)} \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_{\mu_i}^x} \right), \quad (\text{B.5})$$

$$\tau_2^{(n)} \equiv D_y \zeta_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)} = \zeta_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)} \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_{\mu_i}^y} \right), \quad (\text{B.6})$$

$$\tau_3^{(n)} \equiv D_x D_y \zeta_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)} = \zeta_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)} \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_{\mu_i}^x} \right) \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_{\mu_i}^y} \right), \quad (\text{B.7})$$

$$\psi_{1,i}^{(n)} \equiv D_i \phi^{(n)} = \frac{(n-1)!n_{2,i}}{(1-n_3)^n}, \quad i = x, y, z, \quad (\text{B.8})$$

$$\psi_{2,i}^{(n)} \equiv D_j D_k \phi^{(n)} = \frac{(n-1)!n_{1,i}}{(1-n_3)^n} + \frac{n!n_{2,j}n_{2,k}}{(1-n_3)^{n+1}}, \quad j, k \neq i = x, y, z, \quad (\text{B.9})$$

$$\psi_{3,0}^{(n)} \equiv D_z D_y D_x \phi^{(n)} = \frac{(n-1)!n_0}{(1-n_3)^n} + \frac{n!\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}{(1-n_3)^{n+1}} + \frac{(n+1)!n_{2,x}n_{2,y}n_{2,z}}{(1-n_3)^{n+2}}, \quad (\text{B.10})$$

$$\kappa_1^{(n)} \equiv D_z \hat{W}_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n,z)}(q_1, \dots, q_n) = \sum_{i=1}^n \cos(q_i \sigma_{\mu_i}^z / 2) \prod_{j \neq i}^n j_0(q_j \sigma_{\mu_j}^z / 2) \sigma_{\mu_j}^z. \quad (\text{B.11})$$

Si redefinimos  $\tau_0^{(n)} \equiv \zeta_{\mu_1 \dots \mu_n}$ ,  $\psi_{0,0}^{(n)} \equiv \phi^{(n)}$  y  $\kappa_0^{(n)} \equiv \hat{W}_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n,z)}(q_1, \dots, q_n)$ , y definimos los vectores

$$\boldsymbol{\theta}_0^{(n)} \equiv \left( \psi_{3,0}^{(n)}, \psi_{2,x}^{(n)}, \psi_{2,y}^{(n)}, \psi_{1,z}^{(n)} \right), \quad (\text{B.12})$$

$$\boldsymbol{\theta}_1^{(n)} \equiv \left( \psi_{2,z}^{(n)}, \psi_{1,y}^{(n)}, \psi_{1,x}^{(n)}, \psi_{0,0}^{(n)} \right), \quad (\text{B.13})$$

$$\boldsymbol{\tau}^{(n)} \equiv \left( \tau_0^{(n)}, \tau_1^{(n)}, \tau_2^{(n)}, \tau_3^{(n)} \right), \quad (\text{B.14})$$

la función de correlación directa de orden  $n$  puede ser calculada según la ecuación

$$\hat{c}_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)}(q_1, \dots, q_{n-1}) = \boldsymbol{\tau}^{(n)} \cdot \left( \kappa_0^{(n)} \boldsymbol{\theta}_0^{(n)} + \kappa_1^{(n)} \boldsymbol{\theta}_1^{(n)} \right). \quad (\text{B.15})$$

# Bibliografía

- [1] J. Als-Nielsen, F. Christensen y P. S. Pershan, Phys. Rev. Lett. **48**, 1107 (1982).
- [2] C. Bahr, Int. J. Mod. Phys. B **60**, 3051 (1994).
- [3] P. Barlett, R. H. Ottewill y P. N. Pusey, J. Chem. Phys. **93**, 1299 (1990).
- [4] P. Barlett, R. H. Ottewill y P. N. Pusey, Phys. Rev. Lett. **68**, 3801 (1992).
- [5] M. Baus, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 2241 (1990).
- [6] M. Baus y J. L. Colot, Mol. Phys. **55**, 653 (1985); J. L. Colot y M. Baus, Phys. Lett. A **119**, 135 (1986).
- [7] T. Biben, P. Bladon y D. Frenkel, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 10799 (1996).
- [8] T. Biben y J.-P. Hansen, Europhys. Lett. **12**, 347 (1990).
- [9] T. Biben y J.-P. Hansen, Phys. Rev. Lett. **66**, 2215 (1991).
- [10] P. Bolhuis y D. Frenkel, Phys. Rev. Lett. **72**, 2211 (1994); P. Bolhuis, M. Haagen y D. Frenkel, Phys. Rev. E **50**, 4880 (1994).
- [11] A. Bottger, D. Frenkel, J. G. H. Joosten y G. Krooshof, Phys. Rev. A **38**, 6316 (1988).
- [12] F. N. Braun, T. J. Sluckin, E. Velasco y L. Mederos, SPIE **2731**, 16 (1996); F. N. Braun, Ph.D. thesis, University of Southampton (1996).
- [13] A. Buhot and W. Krauth, Phys. Rev. Lett. **80**, 3787 (1998).
- [14] C. Caccamo and G. Pellicane, Physica A **235**, 149 (1997).
- [15] J. W. Cahn, J. Chem. Phys. **66**, 3667 (1977).
- [16] H. B. Callen, *Thermodynamics* (Wiley, N. Y., 1960).
- [17] H.-O. Carmesin, H. L. Frisch y J. K. Percus, J. Stat. Phys. **63**, 791 (1991).
- [18] A. Chamoux y A. Perera, J. Chem. Phys. **104**, 1493 (1996).

- [19] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, segunda ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1992), p. 81.
- [20] P. E. Cladis, D. Guillon, W. B. Daniels y A. C. Griffin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **56**, 89 (1979).
- [21] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva y K. A. Suresh, *Pranama* **9**, 471 (1977).
- [22] G. P. Crawford, R. Ondris-Crawford, S. Zumer y J. W. Doane, *Phys. Rev. Lett* **70**, 1838 (1993).
- [23] J. A. Cuesta, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3742 (1996).
- [24] J. A. Cuesta y Y. Martínez-Ratón, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3681 (1997).
- [25] J. A. Cuesta y Y. Martínez-Ratón, *J. Chem. Phys.* **107**, 6379 (1997).
- [26] W. A. Curtin, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1228 (1987).
- [27] W. A. Curtin, *Phys. Rev. B* **39**, 6775 (1989).
- [28] W. A. Curtin y N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **32**, 2909 (1985).
- [29] P. J. Darragh, A. J. Gaskin y J. V. Sanders, *Scientific American* April issue, 84 (1976).
- [30] P. G. De Gennes, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 454 (1969).
- [31] E. I. Demikhov, V. K. Dolganov y K. P. Meletov, *Phys. Rev. E* **52**, 1285 (1995).
- [32] A. R. Denton y N.W. Ascroft, *Phys. Rev. A* **39**, 4701 (1989); **42**, 7312 (1990).
- [33] M. Dijkstra, R. van Roij y R. Evans, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2268 (1998).
- [34] M. Dijkstra, R. van Roij y R. Evans, preprint (1998).
- [35] V. Freedericksz y V. Tsvetkov, *Phy. Z. Soviet Union* **6**, 490 (1934).
- [36] D. Frenkel, *J. Phys. Chem.* **92**, 5314 (1988).
- [37] G. Friedel, *Ann. Physique* **18**, 273 (1922).
- [38] P. H. Fries y J.-P. Hansen, *Mol. Phys.* **48**, 891 (1983).
- [39] M. G. J. Gannon y T. E. Faber, *Phylos. Mag.* **37**, 117 (1978).
- [40] N. García-Almarza y E. Enciso in *Proceedings of the VIII Spanish Meeting on Statistical Physics FISES '97*, editado por J. A. Cuesta y A. Sánchez (Editorial del CIEMAT, Madrid, 1998), p. 161.
- [41] A. P. Gast, C. K. Hall y W. B. Russell, *J. Colloid Interface Sci.* **96**, 251 (1983).

- [42] W. M. Gelbart y B. A. Baron, *J. Chem. Phys.* **66**, 207 (1977).
- [43] A. González, Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca (1998).
- [44] A. González, J. A. White y R. Evans, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 2375 (1997).
- [45] C. Gray y K. E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids* (Clarendon, Oxford, England, 1984).
- [46] J.-P. Hansen y I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, segunda ed. (Academic Press, London, 1986).
- [47] P. Harrowell y D. W. Oxtoby, *Mol. Phys.* **54**, 1325 (1985).
- [48] A. D. Haymet, y D. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **74**, 2559 (1981); **78**, 4641 (1983).
- [49] G. S. Heffelfinger, Z. Tan, K. E. Gubbins, U. Marini Bettolo Marconi y F. van Swol, *Mol. Simul.* **2**, 393 (1989).
- [50] D. Henderson (editor), *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, (Dekker, New York, 1992).
- [51] Y. Heno y C. Regnaut, *J. Chem. Phys.* **95**, 9204 (1991).
- [52] P. Hohenberg y W. Khon, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964); W. Khon y L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [53] W. G. Hoover y A. G. de Rocco, *J. Chem. Phys.* **36**, 3141 (1962).
- [54] W. G. Hoover y J. C. Poirier, *J. Chem. Phys.* **38**, 327 (1963).
- [55] M. Hosino, H. Nakano, y H. Kimura, *J. Phys. Soc. Jap.* **46**, 1709 (1979).
- [56] A. Imhof y J. K. G. Dhont, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1662 (1995).
- [57] G. Jackson, J. S. Rowlinson y F. van Swol, *J. Phys. Chem.* **91**, 4907 (1987).
- [58] E. A. Jagla, *Phys. Rev. E* **58**, 4701 (1998).
- [59] A. J. Jin, M. Veum, T. Stoebe, C. F. Chou, J. T. Ho, S. W. Hui, V. Surendranath y C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **52**, 3639 (1996).
- [60] H. Kamerlingh Onnes, *Proc. Sec. Sci. Kon. Ned. Akad. Weten.*, Amsterdam **4**, 125 (1901).
- [61] P. D. Kaplan, J. L. Rouke, A. G. Yodh y D. J. Pine, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 582 (1994); A. D. Dinsmore, A. G. Yodh y D. J. Pine, *Phys. Rev. E* **52**, 4045 (1995).
- [62] H. Kasten y G. Strobl, *J. Chem. Phys.* **103**, 6768 (1995).

- [63] G. J. Kellog, P. S. Pershan, E. H. Kawamoto, W. F. Foster, M. Deutsch y B. M. Ocko, *Phys. Rev. E* **51**, 4709 (1995).
- [64] E. Kierlik y M. L. Rosinberg, *Phys. Rev. A* **42**, 3382 (1990).
- [65] E. Kierlik y M. L. Rosinberg, *Phys. Rev. A* **44**, 5025 (1991).
- [66] T. R. Kirkpatrick, *J. Chem. Phys.* **85**, 3515 (1986).
- [67] K. K. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 101 (1970); *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **13**, 137 (1971).
- [68] V. A. Korjenevsky y M. G. Tomilin, *Liq. Cryst.* **15**, 643 (1993).
- [69] S. Krishnaswamy y R. Shashidhar, *Mol Cryst. Liq. Cryst.* **38**, 353 (1977).
- [70] B. B. Laird y D. M. Kroll, *Phys. Rev. A* **42**, 4810 (1990).
- [71] L. D. Landau y E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Tomo I, tercera ed. (Pergamon, Oxford, 1980).
- [72] J. L. Lebowitz, *Phys. Rev. A* **133**, 895 (1964).
- [73] J. L. Lebowitz, E. Helfand y Praestgaard, *J. Chem. Phys.* **43**, 774 (1965).
- [74] J. L. Lebowitz y J. W. Perran, *Mol. Phys.* **50**, 1207 (1983).
- [75] J. L. Lebowitz y J. S. Rowlinson, *J. Chem. Phys.* **41**, 133 (1964).
- [76] O. Lehmann, *Physical Chem.* **4**, 462 (1889).
- [77] H. N. W. Lekkerkerker en Proceedings *Scaling in Complex Fluids*, Copanello (1994).
- [78] H. N. W. Lekkerkerker y A. Stroobants, *Physica A* **195**, 387 (1993).
- [79] J. F. Lutsko, y M. Baus, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 761 (1990); *Phys. Rev. A* **41**, 6647 (1990).
- [80] P. Mach, S. Grantz, D. A. Debe, T. Stoebe, y C. C. Huang, *J. Phys. (France) II* **5**, 217 (1995).
- [81] W. Maier y A. Saupe, *Z. Naturforsch* **13 a**, 882 (1959).
- [82] Y. Mao, M. E. Cates y H. N. W. Lekkerkerker, *Physica A* **222**, 10 (1995).
- [83] E. Martín del Río, M. M. Telo da Gama, E. de Miguel y L. F. Rull, *Phys. Rev. E* **52**, 5028 (1995).
- [84] Y. Martínez, A. M. Somoza, L. Mederos y D. E. Sullivan, *Phys. Rev. E* **53**, 2466 (1995).



- [85] Y. Martínez-Ratón, A. M. Somoza, L. Mederos y D. E. Sullivan, *Faraday Discuss.* **104**, 111 (1996).
- [86] Y. Martínez-Ratón, A. M. Somoza, L. Mederos y D. E. Sullivan, *Phys. Rev. E* **55**, 2030 (1996).
- [87] Y. Martínez-Ratón, E. Velasco, A. M. Somoza, L. Mederos y T. J. Sluckin, *J. Chem. Phys.* **108**, 2583 (1997).
- [88] P. Match, S. Grantz, D. A. Debe, T. Stoebe y C. C. Huang, *J. Phys. (France) III* **5**, 217 (1995).
- [89] J. E. Mayer y M. G. Mayer, *Statistical Mechanics* (Wiley, New York Wiley, 1940).
- [90] J. R. McColl y C. S. Shih, *Phys. Rev. Lett* **29**, 85 (1972).
- [91] W. G. McMillan y J. E. Mayer, *J. Chem. Phys* **13**, 276 (1945).
- [92] W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **4**, 1238 (1971); **6**, 936 (1972).
- [93] L. Mederos y D. E. Sullivan, *Phys. Rev. A* **39**, 854 (1989).
- [94] L. Mederos y D. E. Sullivan, *Phys. Rev. A* **46**, 7700 (1992).
- [95] T. W. Melnyk y B. L. Sawford, *Mol. Phys.* **29**, 891 (1975).
- [96] N. D. Mermin, *Phys. Rev. A* **137**, 1441 (1965).
- [97] L. V. Mirantsev, *Phys. Lett. A*, **205**, 412 (1995).
- [98] M. R. Moldover y J. W. Cahn, *Science* **207**, 1073 (1980).
- [99] B. G. Moore y W. E. McMullen, *J. Chem. Phys.* **97**, 9267 (1992).
- [100] S. Nordholm, M. Johnson y B. C. Freasier, *Aust. J. Chem.* **33**, 2139 (1980).
- [101] B. M. Ocko, A. Braslau, P. S. Pershan, J. Als-Nielsen y M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 94 (1986).
- [102] L. Onsager, *Chem. Rev.* **13**, 73 (1933).
- [103] L. Onsager, *Phys. Rev.* **62**, 558 (1942).
- [104] L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).
- [105] J. D. Parsons, *Phys. Rev. A* **19**, 1225 (1979).
- [106] Z. Pawłowska, T. J. Sluckin y G. F. Kventse, *Phys. Rev. A* **38**, 5342 (1988).
- [107] J. K. Percus, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 462 (1962).
- [108] J. K. Percus, *J. Stat. Phys.* **15**, 505 (1976).

- [109] J. K. Percus, J. Stat. Phys. **89**, 4272 (1988).
- [110] J. K. Percus y G. J. Yevick, Phys. Rev. **110**, 1 (1958).
- [111] S. Phan, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, B. Bildstein y G. Kahl, Phys. Rev. E **48**, 618 (1993).
- [112] P. Piersanski, L. Beliard, J.-Ph. Tournellec, X. Leoncini, C. Furtlehner, H. Dumolin, E. Riou, B. Jouvin, J.-P. Fenerol, Ph. Palarie, J. Heuving, B. Cartier y I. Kraus Physica (Amsterdam) **194A**, 364 (1993).
- [113] J. Polson y D. Frenkel, Phys. Rev. E **56**, R6260 (1997).
- [114] A. Poniewierski, Phys. Rev. A **45**, 5605 (1992).
- [115] A. Poniewierski y R. Hołyst, Phys. Rev. A **41**, 6871 (1990).
- [116] A. Poniewierski y T. Sluckin, Phys. Rev. A **43**, 6837 (1991).
- [117] W. C. K. Poon y P. B. Warren, Europhys. Lett. **28**, 513 (1994).
- [118] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling y B. P. Flannery, *Numerical Recipes*, segunda ed. (Cambridge University Press, New York, 1992).
- [119] P. N. Pusey, A. D. Pirie y W. C. K. Poon, Physica A **201**, 322 (1993).
- [120] P. N. Pusey, W. C. K. Poon, S. M. Ilett y P. Bartlett, J. Phys: Condens. Matter **6 A**, 29 (1994).
- [121] C. Rascón, L. Mederos y G. Navascués, Phys. Rev. Lett. **77**, 2249 (1996); J. Chem. Phys. **103**, 9795 (1995).
- [122] C. Rascón, L. Mederos y G. Navascués, Phys. Rev. E **54**, 1261 (1996).
- [123] C. Rascón, G. Navascués y L. Mederos, Phys. Rev. B **51**, 14899 (1995).
- [124] F. Reinitzer, Monatsh Chem. **9**, 421 (1888).
- [125] H. Reiss, H. Frisch y J. L. Lebowitz, J. Chem. Phys. **31**, 369 (1959).
- [126] C. Rosenblatt y N. M. Amer, Appl. Phys. Lett. **36**, 432 (1980).
- [127] Y. Rosenfeld, J. Chem. Phys. **89**, 4272 (1988).
- [128] Y. Rosenfeld, Phys. Rev. Lett. **63**, 980 (1989).
- [129] Y. Rosenfeld, Phys. Rev. A **42**, 5978 (1990).
- [130] Y. Rosenfeld, Phys. Rev. A **43**, 5424 (1990).
- [131] Y. Rosenfeld, Phys. Rev. E **50**, R3318 (1994).

- [132] Y. Rosenfeld, Phys. Rev. E **50**, R3318 (1994).
- [133] Y. Rosenfeld, Phys. Rev. Lett. **72**, 3831 (1994); J. Phys. Chem. **99**, 2857 (1995).
- [134] Y. Rosenfeld, J. Phys.: Condens. Matter **8**, L795 (1996).
- [135] Y. Rosenfeld, D. Lebesque y J.-J. Weis, J. Chem. Phys. **92**, 6818 (1990).
- [136] Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Lowen y P. Tarazona, J. Phys.: Condens. Matter **8**, L577 (1996); Phys. Rev. E **55**, 4245 (1997).
- [137] J. S. Rowlinson y F. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures* (Butterworths Scientific Publications, London, 1982).
- [138] J. S. Rowlinson y B. Widom, *Molecular Theory of Capillary* (Clarendon, Oxford, 1982).
- [139] L. K. Runnels y C. Colvin, J. Chem. Phys. **53**, 4219 (1970).
- [140] J. V. Sanders y M. J. Murray, Nature **275**, 201 (1978).
- [141] R. P. Sear, preprint cond-mat/9806205 (1998).
- [142] R. Shashidar y G. Venkatesh, J. Phys. (Paris) Colloq. **40**, C3-396 (1979).
- [143] A. M. Somoza, E. Chacón, L. Mederos y P. Tarazona, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 5753 (1995).
- [144] A. M. Somoza, Y. Martínez-Ratón, L. Mederos y D. E. Sullivan, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 9439 (1996).
- [145] A. M. Somoza, L. Mederos y D. E. Sullivan, Phys. Rev. Lett. **72**, 3674 (1994); Phys. Rev. E **52**, 5017 (1995).
- [146] A. Somoza y P. Tarazona, Phys. Rev. Lett. **61**, 2566 (1988).
- [147] A. M. Somoza y P. Tarazona, Phys. Rev. A **41**, 965 (1990).
- [148] U. Steiner, A. Meller y J. Stavans, Phys. Rev. Lett. **74**, 4750 (1995).
- [149] G. Stell, J. Stat. Phys. **63**, 1203 (1991).
- [150] T. Stoebe, P. Mach y C. C. Huang, Phys. Rev. Lett **73**, 1384 (1994).
- [151] J. P. Straley, Mol. Cryst. Liq. **24**, 7 (1973).
- [152] K. J. Strandburg, Rev. Mod. Phys. **60**, 161 (1988).
- [153] A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, y D. Frenkel, Phys. Rev. Lett. **86**, 1452 (1986).

- [154] D. E. Sullivan y R. Lipowsky, *Can. J. Chem.* **66**, 553 (1988).
- [155] Z. Tan, U. Marini Bettolo Marconi, F. van Swol y K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.* **90**, 3704 (1989).
- [156] P. Tarazona, en *Proceedings del Instituto de Estudios Avanzados de la OTAN "New approaches to old and new problems in liquid state theory: inhomogeneities and phase separation in simple, complex and quantum fluids"*, editado por C. Caccamo, J.-P. Hansen y G. Stell (NATO ASI Series, 1998), en prensa.
- [157] P. Tarazona, *Mol. Phys.* **52**, 847 (1984).
- [158] P. Tarazona, *Phys. Rev. A* **31**, 2672 (1984).
- [159] P. Tarazona y R. Evans, *Mol. Phys.* **51**, 991 (1984).
- [160] P. Tarazona y Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. E* **55**, R4873 (1997).
- [161] P. I. Teixeira y M. M. da Gama, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 111 (1991).
- [162] C. F. Tejero y M. Baus, *Phys. Rev. E* **48**, 3793 (1993).
- [163] C. F. Tejero, A. Daanoun, H. N. W. Lekkerkerker y M. Baus, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 752 (1994); *Phys. Rev. E* **51**, 558 (1995).
- [164] M. M. Telo da Gama, *Mol. Phys.* **52**, 585 (1984).
- [165] J. H. Thurtell, M. M. Telo da Gama, y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* **54**, 321 (1985).
- [166] B. Tjipto-Margo, A. K. Sen, L. Mederos y D. Sullivan, *Mol. Phys.* **67**, 601 (1989).
- [167] B. Tjipto-Margo y D. E. Sullivan, *J. Chem. Phys.* **88**, 6620 (1988).
- [168] J. D. van der Waals, *Verhandel. Konink. Akad. Wetenschap., Amsterdam (Sect. 1)* **1**, 56 (1893) (traducción al inglés publicada en *J. Stat. Phys.* **20**, 197 (1979)).
- [169] J. S. van Duijneveldt, A. W. Heinen y H. N. W. Lekkerkerker, *Europhys. Lett.* **21**, 369 (1993).
- [170] W. van Megen y I. Snook, *Adv. Coll. Interface Sci.* **21**, 119 (1984).
- [171] R. van Roij y J.-P. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3082 (1997).
- [172] F. van Swol y L. V. Woodcock, *Molec. Sim.* **1**, 95 (1987).
- [173] E. Velasco, L. Mederos y G. Navascués, *Langmuir* **14**, 5652 (1998).
- [174] J. D. Weeks, D. Chandler y H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971).
- [175] M. S. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 321 (1963).

- 
- [176] M. S. Wertheim, *Mol. Phys.* **83**, 519 (1994).
- [177] B. Widom, *J. Chem. Phys.* **84**, 6943 (1986).
- [178] R. W. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **24**, 855 (1956); *J. Chem. Phys.* **39**, 1714 (1963).

